

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006412

International filing date: 25 March 2005 (25.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-093870
Filing date: 26 March 2004 (26.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

15. 4. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 2 6 日
Date of Application:

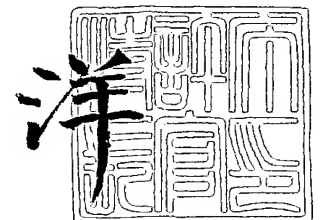
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 9 3 8 7 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 9 3 8 7 0]

出 願 人 積 水 化 学 工 業 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 04P00337
【提出日】 平成16年 3月26日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01L 21/00
H05H 1/46
C23C 16/40

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府和泉市いぶき野 3 丁目 5 番 1 1 - 4 0 6
【氏名】 藤村 紀文

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府堺市白鷺町 1 丁目 8 番 2 1 伊集館 3 0 2
【氏名】 早川 竜馬

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 3 2 番地 積水化学工業株式会社内
【氏名】 北畠 裕也

【特許出願人】
【識別番号】 000002174
【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社
【代表者】 大久保 尚武

【代理人】
【識別番号】 100091096
【弁理士】
【氏名又は名称】 平木 祐輔

【選任した代理人】
【識別番号】 100105463
【弁理士】
【氏名又は名称】 関谷 三男

【選任した代理人】
【識別番号】 100102576
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡辺 敏章

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 015244
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

大気圧近傍の 300 Torr 以上の圧力で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間に窒素ガスを導入して電界を印加することにより得られるプラズマを被処理物に接触させ、該被処理物表面に窒化膜を形成することを特徴とする窒化膜形成方法。

【請求項 2】

発光分析で観測される窒素活性種のうち、 N_2 (H.I.R.) 及び／又は N_2 (2^{nd} p.s.) 活性種が支配的に出現する圧力で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間に窒素ガスを導入して電界を印加することにより得られるプラズマを被処理物に接触させ、該被処理物表面に窒化膜を形成することを特徴とする窒化膜形成方法。

【請求項 3】

前記窒素ガスは、2 ppm 以下の酸素又は酸化物を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の窒化膜形成方法。

【請求項 4】

前記窒素ガスは、1 ppb 以下の酸素又は酸化物を含む高純度窒素ガスであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の窒化膜形成方法。

【請求項 5】

前記プラズマは、発光分析で観測される窒素活性種のうち、 N_2 (2^{nd} p.s.)、及び／又は、 N_2 (H.I.R.) 活性種であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の窒化膜形成方法。

【請求項 6】

前記プラズマは、発光分析で観測される窒素活性種のうち、中性活性種のみであることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の窒化膜形成方法。

【請求項 7】

前記プラズマは、前記対向電極間の放電空間の外の拡散領域で前記被処理物に接触されることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の窒化膜形成方法。

【請求項 8】

前記固体誘電体は、酸化物を含まない誘電体であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の窒化膜形成方法。

【請求項 9】

前記被処理物の表面温度は、0～100℃であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載の窒化膜形成方法。

【請求項 10】

少なくとも一方の対向面に酸化物を含まない固体誘電体が設置された一対の対向電極と、当該一対の対向電極間に窒素ガスを導入する機構、該電極間に電界を印加する機構、該電界により得られるプラズマを被処理物に接触させる機構を備えることを特徴とする窒化膜形成装置。

【請求項 11】

前記プラズマを被処理物に接触させる機構が、ガス吹き出し口ノズルを有する固体誘電体を通して対向電極間で発生したプラズマを該被処理物に向かって導くように構成されていることを特徴とする請求項 10 記載の窒化膜形成装置。

【請求項 12】

前記固体誘電体は、酸化物を含まない誘電体であることを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載の窒化膜形成装置。

【請求項 13】

請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の窒化膜形成方法により製造されたことを特徴とする酸窒化膜。

【書類名】明細書

【発明の名称】窒化膜形成方法、窒化膜形成装置及び窒化膜形成方法により製造される酸窒化膜

【技術分野】

【0001】

本発明は、大気圧近傍の圧力条件で窒化膜又は酸窒化膜を形成する窒化膜形成方法、窒化膜形成装置及び窒化膜形成方法により製造される酸窒化膜に関する。

【背景技術】

【0002】

通常、半導体素子の一般的構成として例えばトランジスタは、基板上に、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極、パシベーション膜（保護膜）等からなっている。ここで、基材（被処理物）としては、シリコンウェハ又はガラス基板等からなり、電極としては、Al等の金属又はポリシリコン等からなり、パシベーション膜を含む層間絶縁体としては、窒化珪素、酸化珪素、炭化珪素等からなる。

【0003】

上記ゲート絶縁膜としては、主としてシリコン酸化膜が用いられているが、素子寸法の微細化、動作速度の高速化等の高特性化に伴い、ゲート絶縁膜には酸化珪素膜（誘電率3.9）よりも誘電率の大きい窒化珪素膜（誘電率7.9）を採用する検討がなされている。

【0004】

特許文献1には、ライン状のプラズマ発生部と、反応ガスを導入する導入部とからなるライン状のプラズマCVD装置と該プラズマCVDにより成膜された薄膜をライン状の光によりアニールするアニール部と、アニールされた薄膜表面をプラズマで処理するライン状のプラズマ処理装置が直列に配置された薄膜形成装置により、アモルファスシリコン表面の不純物をなくすることができ、再現性良く良好な素子が得られる薄膜形成装置が開示されている。

【0005】

しかし、プラズマCVDやCVD法等の通常の成膜法により成膜した窒化珪素膜は、膜中に電子又はホールトラップが多く存在し、信頼性に乏しいという問題がある。また、均一で数nm程度の窒化珪素膜を安定して形成する必要があるが、従来の方法では均一な膜厚を再現性良く成膜するのは困難という問題がある。

【0006】

そこで、本出願人は、シリコンウェハ表面への窒化珪素膜の形成において、膜中の電子又はホールトラップの少ない窒化珪素膜を形成するシリコンウェハの窒化処理方法及びその装置を既に出願した（特許文献2参照）。

【0007】

【特許文献1】特開2002-100578号公報

【特許文献2】特開2002-324795号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上記特許文献2記載の発明によれば、大気圧近傍の圧力下で、処理ガスのプラズマをシリコンウェハに接触させてシリコンウェハの表面に窒化珪素膜の形成を行うことが可能になり、低温下において、膜形成工程をより効率的なシステムとすることができた。

【0009】

しかしながら窒化膜の形成はシリコンウェハに限らず、高誘電率絶縁体、窒化物半導体などに幅広く適用できるものである。本発明者らの鋭意研究の結果、最適な窒化膜及び酸窒化膜の形成方法が解析できた。

【0010】

本発明は、このような問題に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、

常圧下において、窒化反応の窒化時間・窒化温度の依存性がなく、かつ低温・高速窒化が可能で均一な窒化膜を形成することのできる窒化膜形成方法及び装置を提供することにある。

【0011】

また、大気圧近傍の圧力下において、低温・高速窒化が可能でかつデバイス特性に優れた酸窒化膜を形成することのできる窒化膜形成方法及び該窒化膜形成方法により製造された酸窒化膜を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の窒化膜形成方法は、大気圧近傍の300 Torr以上の圧力下で、上限値としては1000 Torrの圧力下が好ましく、より好ましくは放電の発生のしやすさから500~800 Torrの圧力下で、対向する一对の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一对の対向電極間に窒素ガスを導入して電界を印加することにより得られるプラズマを被処理物に接触させ、該被処理物表面に窒化膜を形成することを特徴とする。

【0013】

本発明の窒化膜形成方法は、発光分析で観測される窒素活性種のうち、 N_2 (H.I.R.) 及び/又は N_2 (2^{nd} p.s.) 活性種が支配的に出現する圧力下で、対向する一对の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一对の対向電極間に窒素ガスを導入して電界を印加することにより得られるプラズマを被処理物に接触させ、該被処理物表面に窒化膜を形成することを特徴とする。

【0014】

より好ましい具体的な態様として、酸窒化膜を形成する場合には、前記窒素ガスは、2 ppm (より好ましくは1 ppm) 以下の酸素又は酸化物を含むことでデバイス特性に優れた酸窒化膜を生成することができる。また、2 ppm以下の酸化物を含む窒素ガスは、いわゆる汎用の高純度窒素ガスであり希ガス混合や成分調整などが不要であるため使用が容易である。

【0015】

より好ましい具体的な態様として、窒化膜を形成する場合には、前記窒素ガスは、1 ppb以下の酸素又は酸化物を含む高純度窒素ガスである。窒素ガスに含まれる酸素又は酸化物が1 ppb以下であれば優れた窒化膜が形成できる。酸化物は、例えば NO_x 、 CO_2 、 H_2O 等である。

【0016】

より好ましい具体的な態様として、前記プラズマは、発光分析で観測される窒素活性種のうち、 N_2 (2^{nd} p.s.)、及び/又は、 N_2 (H.I.R.) 活性種である。また、前記プラズマは、発光分析で観測される窒素活性種のうち、中性活性種のみである。大気圧近傍でプラズマダメージがない窒素活性種は N_2 (2^{nd} p.s.) 又は N_2 (H.I.R.) 活性種であり、これらの窒素活性種が支配的な圧力下で成膜することで、結合が均一で優れた窒化膜を室温を含む低温で速い成膜速度で形成できる。

【0017】

より好ましい具体的な態様として、前記大気圧近傍の圧力は、300 Torr以上の圧力である。また、この300 Torr以上の圧力は、発光分析で観測される窒素活性種のうち、 N_2 (H.I.R.) 又は N_2 (2^{nd} p.s.) 活性種が支配的に出現する圧力であり、また、 N_2 (1^{st} p.s.) より N_2 (2^{nd} p.s.) 活性種が多く出現する圧力である。窒素活性種は N_2 (2^{nd} p.s.) 又は N_2 (H.I.R.) 活性種が支配的な圧力下で成膜することで、結合が均一で優れた窒化膜を室温を含む低温で速い成膜速度で形成できる。

【0018】

また、本発明の窒化膜形成方法を用いて、酸窒化膜を成膜する場合、上記圧力下で成膜することにより、誘電特性に優れ、リーク電流特性の極めて優れた酸窒化膜を室温を含む低温で速い成膜速度で形成できる。

【0019】

前記固体誘電体は、酸化物を含まない誘電体であることが好ましい。より好ましくは窒化物で、例えば、窒化アルミ AlN 、窒化珪素 Si_3N_4 、又は窒化ホウ素 BN のいずれかを含む誘電体である。固体誘電体からの酸化物のコンタミを未然に防ぐためである。

【0020】

前記プラズマは、前記対向電極間の放電空間の外の拡散領域で前記被処理物に接触されるリモート型がより好ましい。拡散領域で N_2 (H. I. R.) 及び N_2 (2^{nd} p.s.) 活性種が支配的に出現することが確認されたためである。また、前記対向電極間の放電空間で発生するプラズマを被処理物にダイレクトに接触させるダイレクト型も可能である。ダイレクト型では N_2 (H. I. R.) 活性種は確認できないものの、 N_2 (2^{nd} p.s.) 活性種が支配的に出現する。

【0021】

より好ましい具体的な態様として、前記窒素活性種は、 N_2 (1^{st} p.s.)、 N_2 (2^{nd} p.s.)、又は N_2 (H. I. R.) の少なくともいずれか一つを含むものである。

【0022】

また、前記被処理物の表面温度は、 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $10 \sim 50^\circ\text{C}$ (より好ましくは $15 \sim 30^\circ\text{C}$) であることが、特に高温に加熱する必要もなく、ひいては室温で処理できるので好ましい。

【0023】

また、本発明の窒化膜形成装置は、少なくとも一方の対向面に酸化物を含まない固体誘電体が設置された一对の対向電極と、当該一对の対向電極間に窒素ガスを導入する機構、該電極間に電界 (パルスでも正弦波でもよい) を印加する機構、該電界により得られるプラズマを被処理物に接触させる機構を備えることを特徴としている。

【0024】

より好ましい具体的な態様として、窒化膜を形成する場合には、前記窒素ガスは、1 ppb 以下の酸素又は酸化物を含む高純度窒素ガスである。また、酸窒化膜を形成する場合には、前記窒素ガスは、2 ppm 以下の酸素又は酸化物を含む窒素ガスである。より好ましい具体的な態様として、前記プラズマは、発光分析で観測される窒素活性種のうち、 N_2 (2^{nd} p.s.)、及び/又は、 N_2 (H. I. R.) 活性種である。

また、前記大気圧近傍の圧力は、300 Torr 以上の圧力であることが好ましい。

【0025】

さらに、前記プラズマを被処理物に接触させる機構が、ガス吹き出し口ノズルを有する固体誘電体を通して対向電極間で発生したプラズマを被処理物に向かって導くように構成されているリモート型であることが好ましい。

【0026】

また、本発明は、上記窒化膜形成方法により製造されたことを特徴とする酸窒化膜である。

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、大気圧近傍の圧力下において、窒化反応の窒化時間・窒化温度の依存性がなく、かつ低温・高速窒化が可能で均一な窒化膜を形成することができる。

【0028】

また、大気圧近傍の圧力下において、低温・高速窒化が可能で、かつ誘電特性及びリーク電流特性に優れた酸窒化膜を形成することができる。

また、発生プラズマを観測して最適な成膜条件を実現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

〔概要〕

本発明は、常圧プラズマ法で発生した窒素プラズマの解析方法、及び、本窒素プラズマの解析方法により得られた知見を基に窒化膜形成方法及び酸窒化膜形成方法を提供する。

以下の順に従って説明する。

【0030】

1. 窒素プラズマの解析方法

・発光分析 (OES)

窒素活性種の評価

【0031】

2. 窒素プラズマによる窒化の方法

・窒化膜の形成方法

構造評価

窒化のカイネティックス (窒化時間・温度)

・酸窒化膜の形成方法

構造評価, 誘電特性評価

高圧力下における Si の窒化機構

【0032】

本発明は、先願 (特許文献 2 参照) の発明と同様に、大気圧近傍の圧力条件での窒素プラズマ法により窒化珪素膜を形成する窒化処理方法を用いるため、常圧下で行うことにより以下の優位性がある。また、上記先願の技術との関連について簡単に説明する。

【0033】

図 1 は、窒素プラズマにおける圧力の効果を示す図である。

図 1 に示すように、低圧力 $10^{-4} \sim 10^{-8}$ Pa 下で行われる ECR プラズマ法及び RF プラズマ法による成膜では圧力が低いため窒素が入りにくく窒素欠損が生じやすい。これに対して大気圧近傍の常圧下で行う本発明の窒素プラズマ法では、窒素活性種の量の増加から窒素欠損の抑制と窒化の促進が可能である。また、プラズマ中のイオン種が減少するためプラズマによる損傷が低減される。

【0034】

図 2 は、本発明の窒化膜形成方法及び酸窒化膜形成方法の適用分野の一例を示す図である。図 2 中の中央部分が、上記先願の発明で開示した Si 窒化 (SiN) を模式化して示している。本発明は、この Si 窒化 (SiN, SiON) の技術を含んだ上で、本窒素プラズマの解析方法を基に、高純度窒素ガスを用いた窒化プロセスを構築する。また、本発明の窒化膜形成方法及び酸窒化膜形成方法によれば、窒化プロセスを厳密に制御できることから図 2 中の左側ブロックに示すように、例えば MOS トランジスタの高誘電率絶縁体などの酸化物 (例えば ZrO_2 , HfO_2) に窒素 N を微量ドーピングすることや、図 2 中の右側ブロックに示すように、例えば発光ダイオードの窒化物半導体 (例えば GaN, InN, AlN) を形成することが可能になる。

【0035】

[窒素プラズマの解析方法]

本発明は、常圧プラズマ法により大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間に純窒素ガスを導入し、当該電極間にパルス状の電界を印加することにより、得られる該ガスのプラズマを窒化対象物質に接触させて、該窒化対象物質上に窒化珪素膜を形成する、又は窒素ドーピングする方法である。

【0036】

プラズマをシリコンウェハに接触させる手段としては、(1) 対向する電極間で発生するプラズマの放電空間内に被処理物である窒化対象物を配置して、該窒化対象物にプラズマを接触させるダイレクト型と、(2) 対向する電極間で発生させたプラズマを放電空間の外に配置された窒化対象物に向かって導くようにして接触させるリモート型とがある。

【0037】

図 3 は、ダイレクト型による窒素プラズマ発光分析方法を説明する図である。

図 3 において、窒素プラズマ発光分析装置 10D は、対向面に固体誘電体が設置された一対の放電電極 11 と、対向する放電電極 11 間にパルス状の電界を印加する電源 12 と

、窒素ガスを供給する窒素ガス供給部 13 と、放電電極 11 間で発生したプラズマ 14 にプローブ 15 a が挿入され、プラズマ化した窒素ガスの発光強度及び波長を検出するスペクトル検出器 15 とを備えている。この窒素プラズマ発光分析装置 10 D は、圧力条件を変えて任意の圧力下で窒素プラズマ発光分析を行えるようチャンバ内に設置されている。

【0038】

図 4 は、上記窒素プラズマ発光分析装置 10 D を用いて圧力 45 Torr で観測した窒素プラズマ発光のスペクトル分析結果を示す図であり、図 5 の波長 700 ~ 950 (nm) を拡大した図である。縦軸が発光強度 (kcps) を、横軸が波長 (nm) をそれぞれ表している。図 4 の破線で囲んだ N に示すように、圧力 45 Torr の比較的高い圧力で原子状窒素励起種を確認できた。

【0039】

図 5 は、上記窒素プラズマ発光分析装置 10 D を用いて圧力 500 Torr, 放電電極 11 の印加電圧 3.3 kV, 窒素ガス流量 1 l/min の条件で観測した窒素プラズマ発光のスペクトル分析結果を示す図である。縦軸が発光強度 (kcps) を、横軸が波長 (nm) をそれぞれ表しているが、図 4 の発光強度と比べると約二桁大きい発光強度となっている。図 5 と図 4 を比較すると、図 4 の波長 750 nm 及び 900 nm 辺りで出現していた窒素ガス N₂ や原子状窒素 N の発光スペクトルは殆ど観測されず、波長 300 ~ 400 nm 辺りで N₂ セカンド・ポジティブ・システム (2nd positive system、以下、2nd p.s. と記述する) と呼ばれるプラズマ化された窒素ガス N₂ (2nd p.s.) が支配的に観測される。この N₂ (2nd p.s.) は、N₂ プラズマのうち、後述する N₂ ハーマン・インフラレッド・システム (Herman's infra-red system、以下、H. I. R. と記述する) と共に大気圧非平衡プラズマとして、大気圧近傍で増大する窒素活性種である。本発明は、プラズマの窒素活性種に着目し、特に N₂ (H. I. R.) が支配的な条件で窒化膜及び酸窒化膜を形成する方法に特徴がある。そのため、窒素プラズマ発光分析を基にした窒素活性種の比較については図 10 により詳細に後述する。

【0040】

図 6 は、リモート型による窒素プラズマ発光分析方法を説明する図である。図 3 と同一構成部分には同一符号を付している。

図 6 において、窒素プラズマ発光分析装置 10 R は、対向面に固体誘電体が設置された一対の放電電極 11 と、対向する放電電極 11 間にパルス状の電界を印加する電源 12 と、窒素ガスを供給する窒素ガス供給部 13 と、放電電極 11 間で発生したプラズマ 14 の噴出し口にプローブ 15 a が設置され、プラズマ化した窒素ガスの発光強度及び波長を検出するスペクトル検出器 15 とを備えている。この窒素プラズマ発光分析装置 10 R は、圧力条件を変えて任意の圧力下で窒素プラズマ発光分析を行えるようチャンバ内に設置されている。

【0041】

図 7 は、上記窒素プラズマ発光分析装置 10 R を用いて圧力 500 Torr, 放電電極 11 の印加電圧 3.3 kV, 窒素ガス流量 5 l/min の条件で観測した窒素プラズマ発光のスペクトル分析結果を示す図である。縦軸が発光強度 (kcps) を、横軸が波長 (nm) をそれぞれ表している。

【0042】

図 7 に示すように、波長 400 nm 辺りで中性活性種である N₂ (2nd p.s.) が、波長 600 ~ 900 nm 辺りで中性活性種である N₂ (H. I. R.) が支配的に観測される。この N₂ (2nd p.s.) 及び N₂ (H. I. R.) についても図 10 により後述する。リモート型のときにのみ、中性活性種である N₂ (2nd p.s.) 及び N₂ (H. I. R.) が支配的となる理由は明らかではないが、ダイレクト型の放電領域で励起された雑多なプラズマが衝突を繰り返しながら、リモート型で拡散されたときに、ある距離において結果的に必要な窒素活性種が残るものと考えられる。

【0043】

図 8 は、N₂ プラズマ発光と He/N₂ プラズマ発光のスペクトル分析結果を比較して

説明する図であり、図 8 (a) は RF プラズマ法による He/N₂ プラズマ発光を、図 8 (b) はパルス状の電界を印加することにより得られるプラズマを用いるパルスプラズマ法による N₂ プラズマ発光を示す。縦軸は発光強度 (k c p s) を、横軸は波長 (nm) を表し、比較のため波長の領域を揃えている。

【0044】

図 8 (b) は、例えば図 6 の窒素プラズマ発光分析装置 10 R を用いて観測することができる。図 8 (a) は従来一般的に使用される希ガス（ここでは He）を用いてプラズマを発生させる RF プラズマ法による He/N₂ プラズマ発光である。図 8 (a) の縦軸は He の濃度を示し上方が He 濃度が高く、図 8 (a) の a. では窒素イオン N₂⁺、N₂ (2nd p.s.)、N₂ (1st p.s.) が現れている。図 8 (a) の c. は純窒素に近いプラズマ発光である。前述したように、RF プラズマ法や ECR プラズマ法のいわゆる減圧プラズマ法による成膜では圧力が低いため窒素が入りにくく窒素欠損が生じやすい。また、プラズマダメージが発生する、低圧下での成膜のためスループット向上や膜質向上が図れない。さらには希ガスを用いるため希ガス管理やコストアップとなるという一般的な不具合に加えて、RF プラズマ法や ECR プラズマ法の減圧プラズマ法を用いて発生したプラズマでは、窒素活性種を観測した場合に、本発明で着目する窒素プラズマの中性活性種である N₂ (2nd p.s.) 及び N₂ (H. I. R.)、特に N₂ (H. I. R.) 自体が殆ど発生しない。

【0045】

図 8 (a) に示すように、He/N₂ プラズマは、波長 300~400 nm 辺りで N₂ (2nd p.s.) が、波長 600~800 nm 辺りで N₂ ファースト・ポジティブ・システム 1st positive system (以下、1st p.s. と記述する) と呼ばれるプラズマ化された窒素ガス N₂ (1st p.s.) が支配的に観測される。なお、図 8 (a) 中*は He シグナルを、430 nm 辺りには N₂ イオン N₂⁺ の発光が現れている。また、図 8 (a) では He/N₂ 比を変えた 3 例が示されている。

【0046】

図 8 (a) の RF プラズマ法による He/N₂ プラズマ発光と、図 8 (b) のパルスプラズマ法による N₂ プラズマ発光とを比較して明らかなように、従来一般的に使用される図 8 (a) の減圧プラズマ法（真空プラズマ法ともいう）では、発生した窒素プラズマに N₂ (1st p.s.) が支配的に観測され、図 8 (b) のパルスプラズマ法では、発生した窒素プラズマに N₂ (2nd p.s.) 及び N₂ (H. I. R.) が支配的に観測される。これにより、窒素プラズマの中性活性種である N₂ (2nd p.s.) 及び N₂ (H. I. R.) を得るためには、RF プラズマ法や ECR プラズマ法の減圧プラズマ法では事実上困難であり、本発明の大気圧近傍の圧力下で行うパルスプラズマ法を用いて初めて実現できるものである。

【0047】

図 9 は、窒素活性種の比較を説明する図であり、窒素活性種のポテンシャルエネルギー (eV) と分子間距離 (Å) を示す特性図である。窒素活性種として、N₂ (1st p.s.)、N₂ (2nd p.s.) 及び N₂ (H. I. R.) がある。図 9 矢印に示すように、N₂ (2nd p.s.) 及び N₂ (H. I. R.) のポテンシャルエネルギーは N₂ (1st p.s.) よりも大きい。減圧下の ECR プラズマ法、RF プラズマ法により発生したプラズマの窒素活性種は、N₂ (1st p.s.) であり、従来の ECR プラズマ法、RF プラズマ法ではこの N₂ (1st p.s.) を窒素プラズマとして成膜等に使用している。これに対して、本発明では、平行平板電極にパルス状の電界を印加して大気圧近傍の圧力下でプラズマを発生させるパルスプラズマ法を用いる。このパルスプラズマ法により発生する大気圧非平衡プラズマは、活発な中性窒素励起種である N₂ (2nd p.s.)、N₂ (H. I. R.) であり、この N₂ (2nd p.s.)、N₂ (H. I. R.) を窒素プラズマとして使用する。

【0048】

図 10 は、窒素プラズマの発光分析結果を示す図であり、窒素活性種及び窒素イオン N₂⁺ の放電圧力依存性を表している。縦軸は発光強度 (k c p s)、横軸は窒素圧力 (T

orr) であり、放電電極へのパルス周波数 10 kHz, 窒素ガス流量 1.5 l/min の条件で窒素圧力を増加させた場合の観測例である。図 10 中、a. は窒素イオン N_2^+ 、b. は N_2 (1st p.s.)、c. は N_2 (2nd p.s.)、d. は N_2 (H.I.R.) の発光強度の圧力依存性を示している。

【0049】

図 10 に示すように、真空中に近い低圧下では、窒素活性種が N_2 (1st p.s.) 及び N_2 (2nd p.s.) の窒素プラズマが発生し、窒素活性種が N_2 (H.I.R.) の窒素プラズマは発生しない。

【0050】

窒素圧力を増加させていくと、 N_2 (1st p.s.) 及び窒素イオン N_2^+ は漸減していき、窒素圧力 500 (Torr) 辺りで両者の発光強度 (kcps) は観測できなくなる。また、 N_2 (2nd p.s.) は窒素圧力を増加させても発光強度 (kcps) は余り変化せず、窒素圧力 400 (Torr) 辺りを境として急激に発光強度 (kcps) は強くなる。

【0051】

一方、真空中に近い低圧下では、発生していなかった N_2 (H.I.R.) は、窒素圧力を増加させていくと、漸増していき、大気圧近傍の窒素圧力 500 (Torr) 近辺では発生する窒素プラズマは殆ど全量が N_2 (H.I.R.) 及び N_2 (2nd p.s.) となる。図 10 から明らかなように、窒素圧力 300 (Torr) 辺りで N_2 (1st p.s.) と N_2 (H.I.R.) の発生量が逆転している。

【0052】

これらのことから、従来の ECR プラズマ法や RF プラズマ法による減圧プラズマ法では、低圧下で発生する N_2 (1st p.s.) を窒素プラズマとして用いていることが考えられる。これに対して、本発明の大気圧近傍の圧力下で行うパルスプラズマ法では、大気圧近傍の窒素圧力 300 (Torr) さらには 500 (Torr) 近辺で支配的となる N_2 (H.I.R.) 及び N_2 (2nd p.s.) を窒素プラズマとして用いることを特徴とする。

【0053】

図 11 は、 N_2 プラズマ発光と He/ N_2 プラズマ発光の放電圧力依存性を比較して説明する図であり、図 11 (a) は RF プラズマ法による He/ N_2 プラズマ発光の圧力依存性を、図 11 (b) はパルスプラズマ法による N_2 プラズマ発光を示す。図 11 (b) と図 10 は同一の図である。

【0054】

図 11 (a) は希ガス (ここでは He) を用いて低圧下でプラズマを発生させる RF プラズマ法による He/ N_2 プラズマ発光である。図 11 (a) に示すように、He/ N_2 プラズマ発光により発生する窒素プラズマは、観測圧力全域にわたって N_2 (1st p.s.) のみが発生し、窒素活性種が中性活性種である N_2 (2nd p.s.) 及び N_2 (H.I.R.) の窒素プラズマは殆どない。注目すべきは、He/ N_2 プラズマでは大気圧に近い圧力下であっても RF プラズマ法を採る限り N_2 (1st p.s.) が支配的に発生することである。

【0055】

図 11 (b) と比較すれば明らかなように、本発明の大気圧近傍の圧力下で行うパルスプラズマ法では、大気圧近傍の窒素圧力 300 (Torr) さらには 500 (Torr) 近辺で N_2 (H.I.R.) 及び N_2 (2nd p.s.) を支配的となるように発生させることができる。

【0056】

このように、窒素プラズマ解析結果において、放電領域は、ダイレクト型プラズマ (図 3 ~ 図 5 参照) により、また拡散領域は、リモート型プラズマ (図 6 ~ 図 8) により実現されるものである。本発明は、大気圧近傍の圧力下で行うパルスプラズマ法のうち、拡散領域に存在するプラズマを用いるリモート型を採用し、この拡散領域で支配的な N_2 (2nd p.s.) 及び N_2 (H.I.R.) を窒素プラズマとして用いることを特徴とする。なお、

N_2 (2nd p.s.) が支配的なダイレクト型を用いることも可能である。より好ましい態様として、500 (Torr) 以上の圧力下でリモート型を使用して純度の高い窒素ガスを用いることで、図10に示す N_2 (H.I.R.) 及び N_2 (2nd p.s.) を発生させる。

【0057】

図12は、プラズマダメージの低減を示す図である。図12に示すように、500 (Torr) 以上の圧力下では、プラズマダメージとの相関が考えられる窒素イオン N_2^+ の発生も低減できる。

【0058】

また、大気圧に近い圧力下で窒化が行われるため窒素が被処理物に入り込みやすい、すなわちドーピングしやすい。

【0059】

さらに、窒素イオン N_2^+ によるプラズマダメージを窒素圧力 (Torr) との関係を図12に示したように、窒素圧力500 (Torr) で窒素イオン N_2^+ 種の生成はなくなり、プラズマダメージの低減の観点からも500 (Torr) 以上の圧力下で本リモート型又はダイレクト型パルスプラズマ法を使用する効果がある。

【0060】

以下、本発明に係る窒化膜形成装置及び酸窒化膜形成装置の一実施形態を図面に基づき詳細に説明する。

【0061】

図13は、本実施形態に係る酸窒化膜形成装置の構成を模式的に示す図であり、図13 (a) はその斜視図、図13 (b) はその平面図である。

本実施形態に係る窒化膜形成装置及び酸窒化膜形成装置は、供給する窒素ガスの純度に応じて便宜的に分けられた名称であり基本的には同一構成をとる。供給するガスが窒素ガス100%の場合は窒化膜形成装置、窒素ガスに極微量 (例えば1 ppm) の O_2 又は水 (H_2O) もしくは窒素酸化物が含まれる場合は酸窒化膜形成装置と呼ぶことにする。本窒化膜形成装置は、以下に述べる酸窒化膜形成装置の窒素ガス供給部に、 H_2O 又は O_2 を選択的に吸着するフィルタを取り付けることで実現される。以下、酸窒化膜形成装置を代表して説明する。

【0062】

図13において、酸窒化膜形成装置20は、リモート型によるパルスプラズマ方法を用いてウェハ、電子基板等の被処理物である基板30に酸窒化膜を形成する装置であり、対向面に酸化物を含まない固体誘電体21a, 22aが設置された一対の平行平板放電電極21, 22と、対向する放電電極21, 22間にパルス状の電界を印加する電源23と、窒素ガスを供給する窒素ガス供給部24と、反応容器であるチャンバ26と、排気を行うポンプ27とを備えて構成される。また、25は放電電極21, 22間で発生したプラズマであり図中下方に向かって吹き出される。この酸窒化膜形成装置20の反応部は、チャンバ26内に設置されている。図13 (b) において、一旦チャンバ26内を窒素ガスでパージし、例えば500 Torrに保って窒化処理を行う。

【0063】

基板30は、ウェハトレイ31に載置され、ウェハトレイ31は移動機構32により移動され、基板30の全面を均一に処理することができるよう構成されている。なお、移動機構はウェハトレイ31の代わりに放電電極21, 22を設置したヘッド側を移動する構成でもよい。なお、移動機構32として、搬送ベルト等の送りスピードを任意に調整できるものを用いることにより形成膜厚の制御が可能となる。さらにウェハトレイ31には加熱機構を有してもよい。

【0064】

酸窒化膜形成装置20は、窒素ガス供給部24から供給された窒素ガスを被処理物である基板30の表面に吹き出し、電源23は放電電極21, 22にパルス状の電界を印加して窒素ガスをプラズマ化して基板30の表面に吹き出すものである。

【0065】

[大気圧]

酸窒化膜形成装置 20 は、大気圧近傍の圧力下で処理が行われる。大気圧近傍の圧力とは、圧力調整が容易で、かつ放電プラズマ処理に使用される装置が簡便となる 300 ~ 1000 Torr (約 $3.999 \times 10^4 \sim 13.33 \times 10^4$ Pa) の圧力であり、特に、中性活性種である N_2 (2^{nd} p.s.) 及び N_2 (H.I.R.) が支配的となり (図 10 参照)、かつ、窒素イオン N_2^+ 種によるプラズマダメージがなくなる 500 Torr (約 6.665×10^4 Pa) の以上の圧力 (図 12 参照) が好ましい。また、異常放電の発生を避けて安定させるため 800 Torr 以下が好ましい。本実施形態では、圧力 500 Torr を使用した。

【0066】

また、酸窒化膜が形成される基板 30 の表面は加熱されていても、冷却されていてもよく、室温に保たれていてもよい。基板 30 の温度は、一般的には基板へのダメージ、成膜速度、カバレッジ性、膜厚等を考慮して適宜設定されるが、本実施形態の酸窒化膜形成装置 20 により形成される酸窒化膜は、後述するように窒化時間・温度依存が殆どなく、酸窒化膜が均一でかつ極めて短時間で成膜され、成膜の厚みも時間に依存せず一定である。さらに、プラズマダメージ自体がないため、窒化時間や窒化温度の条件は従来の成膜方法に比べて格段に緩い。本実施形態では、室温 ~ 500 °C を使用した。

【0067】

[窒素ガス]

本発明の酸窒化膜の形成における窒素ガスとしては、窒素ガス 99.9998 ~ 99.9999 % の高純度窒素ガスを使用する。窒素ガス以外の成分は、上記高純度窒素ガスの中に極めて微量に含まれる O_2 や水 (H_2O) の混入である。但し、本実施形態の酸窒化膜の形成方法は、大気圧近傍の 500 Torr 以上の高い圧力下で成膜するため上記高純度窒素ガスを使用した場合、本酸窒化膜を形成するには適度な量の O_2 や H_2O 等の酸化物が存在していることが実験により判明した。実験によれば、大気圧近傍の 500 Torr 以上の高い圧力下で上記高純度窒素ガスを使用した場合、不純物としての水 (H_2O) が分圧で数 mTorr は含まれる。

【0068】

上記高純度窒素ガスは、窒素ガスと希ガスの混合ガスを使用する従来の熱窒化法においては、高純度窒素ガスと呼ばれているもので、特別な処理を施された窒素ガスではないため導入は容易である。すなわち、窒素ガスと希ガスとの混合条件を調整することなく、上記高純度窒素ガスを使用するだけでよく、酸窒化膜の形成のための厳密な H_2O や O_2 の管理調整は不要である。後述するように、上記高純度窒素ガスをそのまま使用しているにもかかわらず、誘電特性やリーク電流特性も極めて優れ、均一な $SiON$ 膜を得ることができた。このように、混合比の調整が不要な高純度窒素ガスをそのまま使用できることはコスト低減につながり、また実施が容易であるという効果がある。

【0069】

[放電電極]

放電電極 21, 22 は、鉄、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、黄銅等の合金、金属間化合物等から構成される。各電極の少なくとも電極対向面は、アーク放電を防止するために、電極間の距離が一定となっており、成分上、酸化物を含まない窒化アルミ AlN 、窒化珪素 Si_3N_4 、窒化ホウ素 BN 等の固体誘電体のコーティング層で被覆され、コーティング層の厚さは 0.01 ~ 4 mm 程度が好ましい。固体誘電体として一般的なアルミナは、成分上 O_2 を含むため好ましくないが、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラスや、これらを複層化したもの等、種々のものを用いることができる。固体誘電体 21a, 22a は、比誘電率が 2 以上 (25 °C 環境下、以下同じ) であることが好ましい。また、セラミックスや樹脂等の板状物、シート状物、フィルム状のものを用いて電極の外周面を被覆することも可能である。本実施形態は、固体誘電体 21a, 22a として窒化アルミ AlN を使用した。

【0070】

比誘電率が2以上の誘電体の具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ガラス、金属窒化膜等を挙げることができる。さらに高密度の放電プラズマを安定して発生させるためには、比誘電率が8以上さらには10以上の固体誘電体を用いることが好ましい。比誘電率の上限は特に限定されるものではないが、現実の材料では18500程度のものが知られている。比誘電率が10以上の固体誘電体としては、酸化チタニウム5～50重量%、酸化アルミニウム50～95重量%で混合された金属酸化物被膜、又は、酸化ジルコニウムを含有する金属酸化物被膜からなり、その被膜の厚みが10～1000 μm であるものを用いることが好ましい。

【0071】

放電電極21, 22間には、電源23から高周波、マイクロ波からなる交流波、パルス波及びこれらの組み合わせ波形等の電圧が印加されプラズマを発生させるが、パルス状の電圧を印加することが好ましい。電源23で形成されるパルス状の電圧は、例えば図14(a)に示すような電圧立ち上がり時間、立ち下がり時間が10 μs 以下、好ましくは1 μs 以下で、電界強度が10～1000 kV/cm 程度、好ましくは50～1000 kV/cm 、周波数が0.5 kHz ～1 MHz 、継続時間0.5～200 μs 、オフ時間0.5～1000 μs 、好ましくは0.5～500 μs のインパルス型が好ましい。窒化膜を形成する処理速度の調整は、電極に印加する電圧やパルス周波数を変化させて行う。

【0072】

前記の電圧が印加される電極間距離は0.1～5 mm、好ましくは放電の均一性を考慮すると5 mm以下で、ダイレクト型の場合0.5～2 mm、リモート型の場合0.1～2 mmが好適である。また、電流密度は10～5000 mA/cm^2 、好ましくは50～500 mA/cm^2 である。パルス状の電圧波形は、図示のインパルス型の他に、図14(b)に示す方形波型、変調型等の適宜の波形を用いることができる。また、図14では、電圧印加が正負の繰り返しであるものを挙げたが、正又は負のいずれかの極性側に電圧を印加する、いわゆる片波状の波形を用いてもよい。また、バイポーラ型の波形を用いてもよい。

【0073】

電源23から出力されるパルス状の電圧波形は、ここで挙げた波形に限定されないが、パルスの立ち上がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われる。パルスの立ち上がり時間が100 μs を超えると放電状態がアークに移行しやすく不安定なものとなり、パルス電圧による高密度プラズマ状態を期待できなくなる。また、立ち上がり時間は早いほうがよいが、常圧でプラズマが発生する程度の大きさの電界強度を有し、かつ、立ち上がり時間が早い電界を発生させる装置には制約があり、現実的には40 ns未満の立ち上がり時間のパルス電圧を実現することは困難である。より好ましくは立ち上がり時間が50 ns～5 μs である。なお、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧変化が連続して正である時間を指す。

【0074】

また、パルス状の電圧の立ち下がり時間も急峻であることが好ましく、立ち上がり時間と同様の100 μs 以下であることが好ましく、本実施形態で使用した図14(a)のパルス状電圧では、立ち上がり時間と立ち下がり時間が略同じ時間に設定されている。さらに、パルス波形、立ち上がり時間、周波数の異なるパルスを用いて変調を行ってもよい。パルス状の電圧の周波数は、0.5 kHz ～1 MHz であることが好ましい。0.5 kHz 未満であるとプラズマ密度が低いため処理に時間がかかりすぎ、1 MHz を超えるとアーク放電が発生しやすくなる。より好ましくは、1 kHz 以上であり、このような高周波数のパルス電圧を印加することにより、プラズマ処理の処理速度を大きく向上させることができる。周波数の上限は特に限定されないが、常用されている13.56 MHz 、試験的に使用されている500 MHz といった高周波帯でも可能である。負荷との整合性のとり易さや取扱性を考慮すると、500 MHz 以下が好ましく、このようなパルス電圧を印加することにより処理速度を大きく向上させることができる。

【0075】

また、パルス状の電圧におけるパルス継続時間が、 $0.5 \sim 200 \mu\text{s}$ であることが好ましいのは、 $0.5 \mu\text{s}$ 未満であると放電が不安定なものとなり、 $200 \mu\text{s}$ を超えるとアーク放電に移行しやすくなる。より好ましくは、 $3 \mu\text{s} \sim 200 \mu\text{s}$ である。ここで、1つのパルス継続時間とは、図14中に t として示してあるが、ON、OFFの繰り返しからなるパルス電圧における、パルスが連続する時間をいう。

【0076】

図14に示されるパルス状の放電電圧の大きさは適宜決められるが、本実施形態においては、電極間の電界強度が $10 \sim 1000 \text{ kV/cm}$ となる範囲に設定しており、好ましくは $20 \sim 300 \text{ kV/cm}$ である、この範囲に設定するのは、電界強度が 10 kV/cm 未満であると処理に時間がかかりすぎ、 1000 kV/cm を超えるとアーク放電が発生しやすくなるためである。また、パルス状の電圧の印加において、直流を重畳してもよい。

【0077】

[Si材料]

本実施形態の処理材料(被処理物)は、シリコンウェハ30であり、本発明のプラズマ処理による酸化膜の形成は、シリコンウェハの表面温度はなんでもよいが、 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ にすることが好ましい。なお、シリコンウェハ以外の被処理物を材料としてもよいことは言うまでもない。

【0078】

[リモート型]

本実施形態の酸化膜形成装置20は、前記図10の発光分析に示すように大気圧近傍の窒素圧力 500 (Torr) 以上で発生する $\text{N}_2 \text{ (H.I.R.)}$ 及び $\text{N}_2 \text{ (2nd p.s.)}$ を窒素プラズマとして用いるため、図6及び図7で説明したリモート型を採用する。

【0079】

リモート型は、図13に示すように対向する放電電極21, 22間で発生させたプラズマを放電空間の外に配置されたシリコンウェハ30に向かって導くようにして接触させる。

【0080】

また、このリモート型は、固体誘電体が延長されてプラズマ誘導ノズルを形成しており、放電空間の外に配置されたシリコンウェハに向けて吹き付ける方法等が挙げられ、平行平板型電極と長尺型ノズル、同軸円筒型電極と円筒型ノズルの組み合わせを用いることができる。なお、ノズル先端の材質は、必ずしも上記の固体誘電体である必要がなく、上記電極と絶縁がとれていれば金属等でもかまわない。

【0081】

これらの中でも、ガス吹き出し口ノズルを有する固体誘電体を通して、対向電極間で発生したプラズマをシリコンウェハに吹き付ける方法は、シリコンウェハ30が直接高密度プラズマ空間にさらされることが少なく、シリコンウェハ表面の目的とする箇所にのみにプラズマ状態のガスを運び、酸化膜の形成を行うことができるので、シリコンウェハへの電氣的熱的負担が軽減された好ましい方法である。さらに、被処理基材のシリコンウェハ側にバイアス印加することによって、酸化を促進することができる。

【0082】

なお、本発明のプラズマ処理による酸化膜の形成においては、膜質向上のためにプラズマの発生直後から放電が安定するまでの間、予備放電を行い、その後被処理基材に接触させるとよい。

【0083】

また、シリコンウェハや酸化膜が大気中の湿潤空気やその他の不純物に接触することを防ぐ意味で、不活性ガス雰囲気で行うようにすることができ、このために、上記プラズマをシリコンウェハに接触させて酸化膜を形成する装置に加えて、図13(b)のチャンバ26に示すように、プラズマとシリコンウェハとの接触部近傍を不活性ガス雰囲気に保つ機構を付加した装置を用いることができる。

【0084】

また、シリコンウェハを搬送する手段としては、搬送コンベア、搬送ロボット等の搬送系を用いることができる。

【0085】

以下、前記の如く構成された本実施形態の酸窒化膜形成装置 20 の動作について説明する。

【0086】

図 13 に示すように、対向する放電電極 21, 22 間にガス供給部 24 から窒素ガス 99.9998~99.9999% の高純度窒素ガスが供給され、酸化物を含まない AlN からなる固定誘電体 21a, 22a により被覆された放電電極 21, 22 間に電源 23 からパルス状の電圧が印加されてグロー放電プラズマが発生し、窒素ガスはプラズマ化されて放電電極 21, 22 下方のガス噴出口からシリコンウェハ基板 30 の表面に吹き出される。

【0087】

プラズマ化された窒素ガスは、拡散領域で圧力 300 (Torr)、特に 500 (Torr) 以上で発生する N_2 (2nd p.s.) 及び N_2 (H.I.R.) が支配的な中性活性種である。この N_2 (2nd p.s.) 及び N_2 (H.I.R.) と高純度窒素ガスに極微量含まれる O_2 や水分 (H_2O) 等に由来する酸化物によってシリコンウェハ基板 30 の表面に良質なシリコン酸窒化膜を形成する。この酸窒化膜は、短時間で酸窒化が完了し、所望の膜厚 (例えば、1.6 nm) でそのまま成膜がストップする。また、この酸窒化膜は膜質が良好で、均一性にも優れている。

【0088】

本発明のパルス電界を用いた大気圧近傍下での放電では、全く希ガスを必要とせず、電極間において直接大気圧下で放電を生じさせることが可能であり、より単純化された電極構造、放電手順による大気圧プラズマ装置、及び処理手法で室温等の低温下に高速処理を実現することができる。また、パルス周波数、電圧、電極間隔等のパラメータにより酸窒化膜の形成に関するパラメータも調整できる。

【0089】

ここで、本実施形態では、上記高純度窒素ガスを供給することで酸窒化膜を形成しているが、図 13 の構成を全く変えることなく、供給するガスを 100% 窒素ガスに変えるだけで良好な窒化膜を形成することができる。100% 窒素ガスは、1ppb 以下の酸素又は酸化物を含む高純度窒素ガスであり、酸窒化膜形成装置 20 の窒素ガス供給部 24 に、 H_2O 又は O_2 を選択的に吸着するフィルタを取り付けることで簡単に実現できる。

【0090】

[実施例 1]

前記構成の酸窒化膜形成装置 20 を使用して、圧力を 500 Torr、窒素ガス流量を 10 l/min、印加電圧を 3.36 kV、パルス周波数を 30 kHz、窒化時間を 30 sec~10 min、窒化温度を室温~500℃、処理基板を p-type (111) Si として実験を行った。また、酸窒化膜形成装置 20 の放電電極 21, 22 の幅 L は 20 mm、放電電極 21, 22 のガス流路方向の高さは 15 mm、放電電極 21, 22 間の距離は 1 mm、放電電極 21, 22 吹き出し口から処理基板までの距離は 5 mm とした。このときの実験結果を以下に説明する。

【0091】

前記図 7 で述べたように、リモート型のときにのみ、中性活性種である N_2 (2nd p.s.) 及び N_2 (H.I.R.) が支配的となる理由は明らかではないが、ダイレクト型の放電領域で励起された雑多なプラズマが衝突を繰り返しながら、リモート型で拡散されたときにある距離において結果的に必要な窒素活性種が残るものと考えられる。したがって、放電電極 21, 22 吹き出し口から処理基板までの距離は、良好な酸窒化膜を生成する条件として重要である。本実施例では、上述した酸窒化膜形成装置 20 の構成条件において、放電電極 21, 22 吹き出し口から処理基板までの距離を 5 mm、窒素ガスの流量を 2~

101/minとした。なお、今後の課題として距離及びガス流量をパラメータとする空間分布の詳細な実験結果が得られれば更に精密な酸化膜形成が可能になる。

【0092】

本実施例は、上記リモート型の酸化膜形成装置20を使用して、大気圧近傍の500 Torr以上の高い圧力で99.9999%以上の高純度窒素ガスを用いて成膜するので O_2 が数mTorr含まれた環境で、酸素と窒素が共存した酸化膜が形成される。本実施例では、6ナインの高純度窒素ガスに極微量含まれる不純物としての酸化物を使用しているが、不純物としての酸化物を使用する態様であっても、酸化膜形成装置20自身の成膜プロセスが優れているために、結果的には、高誘電率・低リーク電流の今までに存在しないような優れた特性の酸化膜が形成できた。今後は、窒素ガスと酸化物との混合条件を定量的に検討したい。

【0093】

図15は、Si基板の酸化条件を説明する図であり、図15(a)は窒素プラズマ照射前のSi表面の高速電子線回折像を表している。また、図15(b)は背景圧力 9×10^{-10} におけるチャンバ中の残留ガスの存在の分析結果である。図15(b)に示すように、酸化膜形成装置20が設置されるチャンバ中には、 O_2 が 4.99×10^{-8} (Pa)、 H_2O が 5×10^{-7} (Pa) 残留している。

【0094】

図16は、本実施例の装置及び方法によりSi基板に酸化温度350℃、酸化時間10minの成膜条件で形成された酸化膜のX線光電子分光測定(XPS)結果を示す図である。縦軸に発光強度(kcps)、横軸に結合エネルギー(eV)をとる。図16(a)はSi酸化膜の測定結果を、図16(b)は窒素の測定結果を、図16(c)は酸素の測定結果をそれぞれ示す。

【0095】

図16(a)の測定結果に着目すると、結合エネルギー103(eV)にSi酸化膜のピークがあり、このことから $Si_3O_{1.2}N_{4.3}$ のSi酸化膜が形成されていることが確かめられた。

【0096】

上記酸化条件により酸化処理を行えば、窒素と酸素の比が約1:4(N:O=1:4)のSi酸化膜を形成することができる。

【0097】

図17は、本実施例の装置及び方法により成膜された酸化膜の、深さ方向の結合状態を示す図である。X線光電子分光により測定したもので縦軸に発光強度(kcps)、横軸に結合エネルギー(eV)をとる。図17では深さ方向は、アルゴンによるエッチング時間0~105secにより測定される。エッチング時間が大きい程、酸化膜内部の結合状態を観測することができる。従って、0secは酸化膜表面を、105secはSi基板に近い酸化膜を観測している。図17(a)はSi酸化膜の測定結果を、図17(b)は窒素の測定結果を、図17(c)は酸素の測定結果を、図17(d)形成された酸化膜をそれぞれ示す。

【0098】

図17(a)の Si_3N_4 と SiO_2 の分光結果に着目する。エッチング時間105secで深さが最も深い、すなわちSi基板表面に最も近いところでは Si_3N_4 が SiO_2 より僅かに多く存在している。深さが浅くなる、すなわち酸化膜の表面に近づくに従って SiO_2 の存在が増加し、酸化膜の表面上(0sec)では Si_3N_4 より SiO_2 がかなり多く存在することが判明した。同様に、図17(b)のN-Si₃とN-Si₂Oの分光結果に着目すると、エッチング時間105secで深さが最も深い、すなわちSi基板表面に最も近いところではN-Si₃がN-Si₂Oより僅かに多く存在しているが、深さが浅くなる、すなわち酸化膜の表面に近づくに従ってN-Si₂Oの存在が増加し、酸化膜の表面上(0sec)ではN-Si₂Oがかなり多く存在することが判明した。

【0099】

以上の測定結果から、深さ方向で結合状態に変化があることが確かめられた。Si 基板表面では、図17(d)に示すようにN:O=1:1の酸窒化膜が形成され、酸窒化膜の膜厚が浅くなるに従って酸素の割合が増え、酸窒化膜表面ではN:O=1:4の酸窒化膜が形成されることが確かめられた。

【0100】

図17では、深さ方向の結合状態を確認したが、これを構成元素の濃度で測定したものが図18である。

【0101】

図18は、本実施例の装置及び方法により成膜された酸窒化膜を構成する構成元素の濃度の、深さ方向依存性を示す図であり、図18(a)は、X線光電子分光測定(XPS)によるSi, O, Nのエッチング依存性を、図18(b)は、二次イオン質量分析(SIMS)によるSi, O, NのSiON/Si界面距離(nm)を示す。図18(b)から明らかなように、SiON/Si界面から2nm辺りにNが局在している。

【0102】

以上の測定結果から、深さ方向で構成元素の濃度に変化があり、SiON/Si界面から2nm辺りにNが局在していることが確かめられた。この実験結果は、後述するようにSi基板上に膜厚2nmの均一な酸窒化膜が形成されていることから裏付けられた。

【0103】

次に、本実施例の装置及び方法により成膜された酸窒化膜のデバイス特性について説明する。

【0104】

図19は、本実施例の装置及び方法により窒化温度350℃、窒化時間1minの成膜条件で形成された酸窒化膜の誘電特性を示す図である。

【0105】

図19(a)は、周波数10kHzの電圧を印加した時の前記酸窒化膜の容量($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)—電圧(V)の測定結果を、図19(b)は、そのリーク電流(A/cm^2)—電圧(V)の測定結果をそれぞれ示している。図20(a)のC—V特性測定に示すように、理論曲線に対して実験値は、該理論曲線にほぼ一致するような理想的なデバイス特性が得られた。また、図19(b)のI—V特性測定結果に示すようにリーク電流の極めて小さい、リーク電流についても理想的なデバイス特性が得られた。

【0106】

このように、本実施例の装置及び方法により形成された酸窒化膜は、本発明者らが調査したところでは現在存在する酸窒化膜に比べて、デバイス特性上どこにも存在しないような優れた酸窒化膜であることが確認された。すなわち、優れたリーク電流特性で、かつ優れた誘電特性を併せ持つ酸窒化膜は現在知られていない。本実施例の装置及び方法により形成された酸窒化膜は、SiO₂換算膜厚1.9nmにおける誘電率 ϵ_{SiON} が4.6($\epsilon_{\text{SiON}}=4.6$)であった。通常、窒素を酸窒化膜としてドーピングして得られるSiO₂誘電率は3.9程度であることを考慮すると、誘電率 $\epsilon_{\text{SiON}}=4.6$ はその2~3倍はあることになり高い誘電率を有している。窒素の量によって誘電率 ϵ_{SiON} は3~10、好ましくは4~6の酸窒化膜を成膜することができると考えられる。

【0107】

図20は、前記酸窒化膜のリーク電流特性をより詳細に測定した結果を示す特性図である。図20中実線が通常の酸化膜SiO₂(膜厚2.1nm)によるリーク電流(A/cm^2)、図20のa.部分が本実施例の装置及び方法により形成された酸窒化膜のリーク電流測定値である。図20から明らかなように本実施例の装置及び方法により形成された酸窒化膜は、従来の酸化膜に比べてもリーク電流は2~3桁小さくなっている。印加電圧-1Vでリーク電流 10^{-6} 以上 10^{-4} 以下(A/cm^2)、印加電圧-3Vでリーク電流 10^{-4} 以上 10^{-2} 以下(A/cm^2)となる膜を生成することができた。リーク電流がなぜこのように大幅に低減するかは現在解析中であるが、以下リーク電流の解析を

通じて考察したい。

【0108】

このように誘電特性に優れかつリーク電流を大幅に低減した優れたデバイス特性を有する酸窒化膜でありながら、その成膜プロセスは本実施例の装置及び方法により Si 基板などに容易に形成できること、低温下の大気圧下での実施が可能であり容易にインライン化できることなど既存の方法及び装置を基に容易に実施が可能である。

【0109】

本酸窒化膜形成方法及び装置により製造された酸窒化膜は、リーク電流特性などのデバイス特性が従来の酸窒化膜にはない、又は従来の酸窒化膜では達成できないような理論値に近い優れた特性をもつことなどから新しい用途が期待される。

【0110】

図 21 は、リーク電流の直接トンネル電流の解析を説明する図である。

リーク電流の伝導機構として挙げられるリーク電流効果は、(1) Pool-Frenkel 放出電流、(2) ショットキー放出電流、(3) F-N トンネル電流、(4) 直接トンネル電流が知られている。図 22 右側の各数字の矢印に対応している。本発明者らは理論値と実験結果から (4) 直接トンネル電流によるリーク電流のみが関与していることを推測した。上記 (1) ~ (3) のリーク電流は質の悪いリーク電流ということができ、(4) 直接トンネル電流は理想的な絶縁膜のとき出現するリーク電流といえ、このことから本実施例の装置及び方法により形成された酸窒化膜は、絶縁膜として理想的な特性を持つ。上記 (4) 直接トンネル電流は、Wentzel-Kramers-Brillouin 式で近似され、有効質量の増加が (4) 直接トンネル電流によるリーク電流に関与していると推測される。図 21 の酸窒化膜 (膜厚 2.3 nm) の印加電圧 (V) - リーク電流 (A/cm^2) の測定結果において、a. に示す実験値は理論曲線にほぼ一致する。このことから、本実施例の装置及び方法により形成された酸窒化膜は、電子の動きを示す有効質量が増大していると考えられる。

【0111】

図 22 は、直接トンネル電流の酸素濃度依存性を示す図であり、縦軸にリーク電流、横軸左側に SiO_2 、横軸右側に Si_3N_4 をとる。酸素濃度は右側で 0% で左側に向かうほど高くなる。図 22 では、 $SiON/SiO_2/Si$ と $SiON/Si$ の直接トンネル電流によるリーク電流が示されている。図 19 及び図 20 で示した本実施例の装置及び方法により形成された酸窒化膜 $Si_3N_{1.2}O_{4.3}$ とリーク電流を比べて見ると明らかに、前記酸窒化膜のリーク電流は図 22 に示す $SiON/SiO_2/Si$ と $SiON/Si$ と比べ約二桁はリーク電流は小さいことが分る。なお、酸素濃度を制御し、バンド構造と有効質量の最適化を行えば、さらなるリーク電流特性の向上を図ることができる可能性がある。

【0112】

本実施例の装置及び方法により形成された酸窒化膜の特徴をまとめると以下のようになる。

【0113】

構造評価 (XPS, SIMS) で表されるように、高純度窒素ガスの使用により酸窒化膜 $Si_3N_{1.2}O_{4.3}$ が形成された。また、図 17 (d) に示すように、形成された酸窒化膜は深さ方向で結合状態に変化があることが確かめられた。Si 基板表面では、N : O = 1 : 1 の酸窒化膜が形成され、酸窒化膜の膜厚が浅くなるに従って酸素の割合が増え、酸窒化膜表面では N : O = 1 : 4 の酸窒化膜が形成されている。なお、この膜構成は通常の方法で形成される酸窒化膜とは逆となっている。

【0114】

また、誘電特性評価で表されるように、誘電率は SiO_2 の膜厚 1.9 nm に匹敵し、リーク電流は SiO_2 と比較して実に 4 桁程度の向上が図られている。本実施例の装置及び方法により形成された酸窒化膜は優れたデバイス特性をもつことから新しい用途が期待される。

【0115】

[実施例 2]

実施例 2 は、前記酸化膜形成装置 20 を使用して、大気圧近傍の 500 Torr 以上の高い圧力下で純度 100% 窒素ガスを用いて窒化膜を形成する。図 14 の構成を全く変えることなく、供給するガスを窒素ガス 100% に変えるだけで良好な窒化膜を形成することができる。Si 基板の窒化条件は、前記実施例 1 の場合と同一である。ここで、窒素ガス 100% は、酸化膜形成装置 20 の窒素ガス供給部 24 に、 H_2O 又は O_2 を選択的に吸着するフィルタを取り付けることで簡単に実現できる。

【0116】

前記実施例 1 では、6 ナインの高純度窒素ガスを供給しその中に極微量に含まれる水 (H_2O) 又は O_2 により酸化膜が形成された。それでは、供給する窒素ガスの純度をさらにどれだけ上げれば窒化膜が形成されるかを実験した。

【0117】

図 23 は、高圧力下における Si の酸化の窒素プラズマ発光のスペクトル分析結果を示す図である。縦軸が発光強度 (k c p s) を、横軸が波長 (nm) をそれぞれ表している。分析方法は、前記図 3 のダイレクト型による窒素プラズマ発光分析方法を用いた。また、窒素プラズマの条件は前記図 5 と同一である。

【0118】

図 23 に示すように、波長 200 ~ 300 nm で $NO-\gamma$ の発生を確認した。この $NO-\gamma$ は、 O_2 が極めて少ない窒素ガス中で特異的に発生するものである。この $NO-\gamma$ の発光を確認することで供給ガス中の酸化源 (H_2O , O_2) をどれだけ低減させればよいかが分る。

【0119】

図 24 は、本実施例の装置及び方法により Si 基板に窒化温度 350℃、窒化時間 10 min の成膜条件で形成された窒化膜の X 線光電子分光測定結果を示す図である。縦軸が発光強度 (k c p s)、横軸に結合エネルギー (eV) をとっている。図 24 (a) は Si 窒化膜の分光測定結果を、図 24 (b) は窒素の分光測定結果をそれぞれ示す。

【0120】

図 24 に示す分光測定結果は、高純度窒素ガス (99.9998%) を高純度ガスフィルタを通して酸化源 (H_2O , O_2) を 1 p p b 以下とした場合の実験例である。

【0121】

高純度窒素ガス (99.9998%) 中の酸化源 (H_2O , O_2) を 1 p p b 以下にすることによって、図 24 (a) に示すように、結合エネルギー 102 (eV) 辺りに Si N のピークがあり、このことから Si_3N_4 窒化膜が形成されていることが確かめられた。

【0122】

より詳細な分析により形成された窒化膜は、窒化膜 ($Si_3N_{3.3}O_{0.6}$) であることが判明した。

【0123】

図 25 は、本実施例の装置及び方法により成膜された窒化膜の、深さ方向の結合状態を示す図であり、図 25 (a) は Si 窒化膜の分光測定結果を、図 25 (b) は窒素の分光測定結果をそれぞれ示す。X 線光電子分光により測定したもので縦軸に発光強度 (k c p s)、横軸に結合エネルギー (eV) をとる。前記図 17 (a) (b) にそれぞれ対応するものである。本例は、酸化源 (H_2O , O_2) がないので SiO_2 の発光は現れない。また、図 25 (b) から明らかなように Si-N の結合が均一に分布していることが確認できた。

【0124】

図 26 は、本実施例の装置及び方法により成膜された Si 窒化のカイネティックスを説明する図であり、図 26 (a) は窒化膜厚 (nm) の窒化温度 (℃) 依存を、図 26 (b) は窒化膜厚 (nm) の窒化時間 (min) 依存をそれぞれ示す。

【0125】

図26(a)に示すように、窒化時間10minの条件で窒化温度を25℃、300℃、500℃と3点とって観測した。その結果、各観測温度において窒化膜厚は1~2nmで飽和することが明らかとなり、窒化反応は窒化温度に殆ど依存しないことが確かめられた。

【0126】

また、図26(b)に示すように、窒化温度350℃の条件で窒化時間を0.5min、3min、10minと3点とって観測した。その結果、各観測時間において窒化膜厚は1~2nm近辺で飽和することが明らかとなり、窒化反応は窒化時間に殆ど依存しないことが確かめられた。

【0127】

本実施例の装置及び方法により形成された窒化膜の特徴をまとめると以下のようになる。

【0128】

構造評価(XPS)で表されるように、高純度窒素ガスを高純度ガスフィルターを通して供給することで酸化源(H_2O , O_2)を1ppb以下にし、窒化膜 $Si_3N_3 \cdot 3O_6$ が形成された。また、形成されたSi-Nの結合は均一に分布していることが確かめられた。Si基板表面では、 $N:O=1:1$ の酸窒化膜が形成され、酸窒化膜の膜厚が浅くなるに従って酸素の割合が増え、酸窒化膜表面では $N:O=1:4$ の酸窒化膜が形成されている。なお、この膜構成は通常の方法で形成される酸窒化膜とは逆となっている。

【0129】

また、Si窒化のカイネティックスで表されるように、窒化反応は窒化時間・窒化温度に依存せず、かつ窒化膜厚が1~2nmで飽和し窒化が完了するので低温・高速窒化が可能になる。

窒化時間の大幅な短縮は、プロセス工程の時間効率を高めることにつながる。

【0130】

また、1.6nmの完全な窒化膜が形成でき、かつその窒化膜厚が1.6nmでストップすることは、例えばCVD膜付けプロセスと組み合わせることで、新しい材料の可能性が広がる。

【0131】

例えば、窒化プロセスを厳密に制御できることから前記図2中の右側ブロックに示すように、例えばMOSトランジスタの高誘電率絶縁体などの酸化物(例えば ZrO_2 , HfO_2)に窒素Nを微量ドーピングする。 Zr , Hf などの成膜ガスと一緒に本窒素プラズマを使って窒素がドーピングされた膜が形成される。また、前記図2中の左側ブロックに示すように、窒化膜厚が1.6nmでストップすることで、薄く成膜して表面を本窒素プラズマ処理する工程を繰り返しても膜中に窒素を正確にドーピングすることができる。これにより、発光ダイオードの窒化物半導体(例えば GaN , InN , AlN)に窒素Nを微量ドーピングすることが可能になる。

【0132】

本発明の窒化膜形成方法及び酸窒化膜形成方法によれば、窒化プロセスを厳密に制御できることから前記図2中の右側ブロックに示すように、例えばMOSトランジスタの高誘電率絶縁体などの酸化物(例えば ZrO_2 , HfO_2)に窒素Nを微量ドーピングする。 Zr , Hf などの成膜ガスと一緒に本窒素プラズマを使うと膜中に窒素が含まれる、つまり窒素がドーピングされた膜が形成される。また、前記図2中の左側ブロックに示すように、薄く成膜して表面を本窒素プラズマ処理する工程を繰り返しても膜中に窒素が含まれる。前者は膜の表面に、後者は膜の中まで窒素がドーピングされる。この工程をCVD膜付けプロセスで行うことができる。

【産業上の利用可能性】

【0133】

本発明は、窒化膜・酸窒化膜を用いる半導体表面制御、窒素ドーピングを用いるMOSトランジスタ、窒化物半導体、さらには光デバイス、通信デバイスなど、窒化膜及び酸窒

化膜に用いる幅広い用途に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0134】

【図1】窒素プラズマにおける圧力の効果を示す図。

【図2】本発明の窒化膜形成方法及び酸窒化膜形成方法の適用分野の一例を示す図。

【図3】ダイレクト型による窒素プラズマ発光分析方法を説明する図。

【図4】図3で観測した窒素プラズマ発光のスペクトル分析結果を示す図。

【図5】図3で観測した窒素プラズマ発光のスペクトル分析結果を示す図。

【図6】リモート型による窒素プラズマ発光分析方法を説明する図。

【図7】図6で観測した窒素プラズマ発光のスペクトル分析結果を示す図。

【図8】 N_2 プラズマ発光と He/N_2 プラズマ発光のスペクトル分析結果を比較して説明する図。

【図9】窒素活性種の比較を説明する図。

【図10】窒素プラズマの発光分析結果を示す図。

【図11】 N_2 プラズマ発光と He/N_2 プラズマ発光の放電圧力依存性を比較して説明する図。

【図12】プラズマダメージの低減を示す図。

【図13】本実施形態に係る酸窒化膜形成装置の構成を模式的に示す斜視図。

【図14】電源から出力されるパルス状の電圧を示す図。

【図15】Si基板の窒化条件を説明する図。

【図16】本実施形態の装置及び方法により成膜された酸窒化膜のX線光電子分光測定結果を示す図。

【図17】本実施形態の装置及び方法により成膜された酸窒化膜の、深さ方向の結合状態を示す図。

【図18】本実施形態の装置及び方法により成膜された酸窒化膜を構成する構成元素の濃度の、深さ方向依存性を示す図。

【図19】本実施形態の装置及び方法により成膜された酸窒化膜の誘電特性を示す図。

【図20】図19の酸窒化膜のリーク電流特性をより詳細に測定した結果を示す特性図。

【図21】直接トンネル電流の解析を説明する図。

【図22】直接トンネル電流の酸素濃度依存性を示す図。

【図23】高圧力下におけるSiの酸化の窒素プラズマ発光のスペクトル分析結果を示す図。

【図24】本実施形態の装置及び方法により成膜された窒化膜のX線光電子分光測定結果を示す図。

【図25】本実施形態の装置及び方法により成膜された窒化膜の、深さ方向の結合状態を示す図。

【図26】本実施形態の装置及び方法により成膜されたSi窒化のカイネティックスを説明する図。

【符号の説明】

【0135】

10D ダイレクト型窒素プラズマ発光分析装置

10R リモート型窒素プラズマ発光分析装置

11, 21, 22 放電電極


21a, 22a 固体誘電体

12, 23 電源

13, 24 窒素ガス供給部

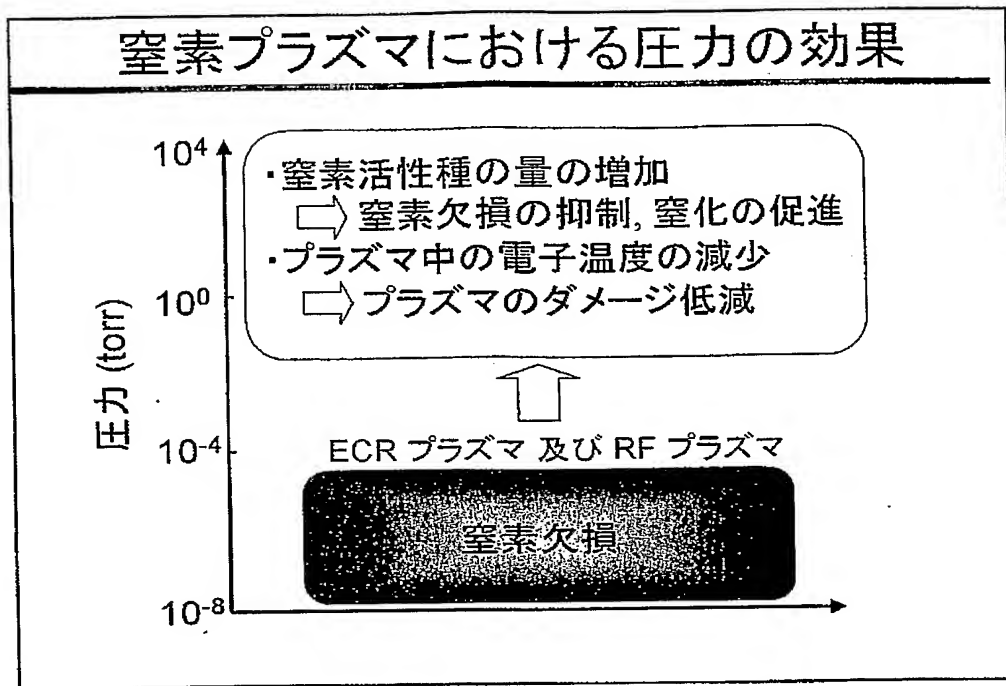
14 プラズマ

15 スペクトル検出器

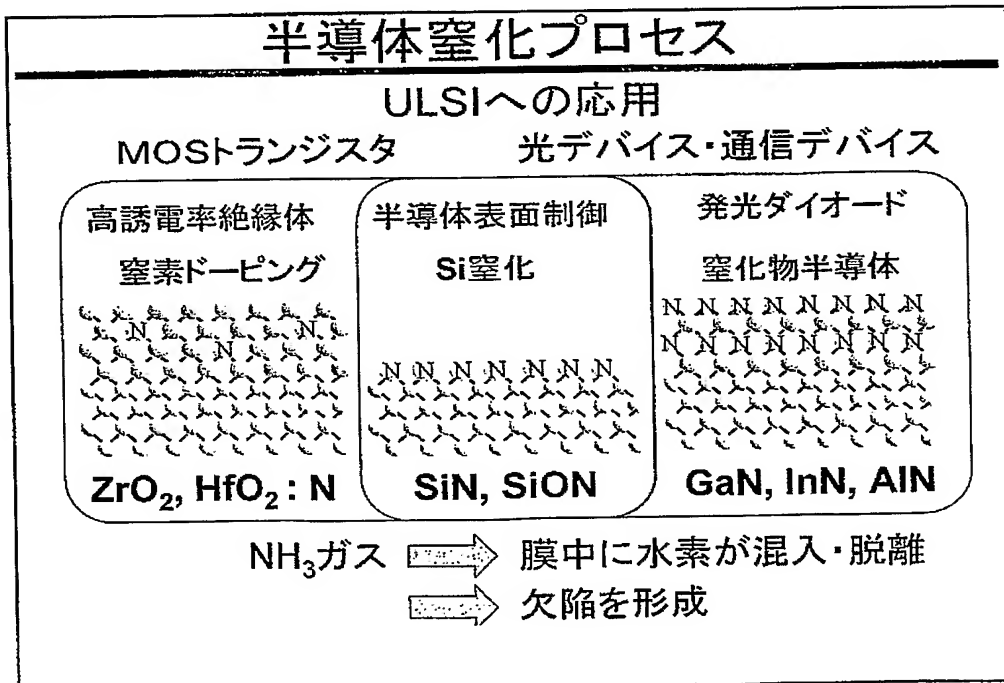
- 
- 1 5 a プローブ
 - 2 0 酸窒化膜形成装置／窒化膜形成装置
 - 2 6 チャンバ
 - 2 7 ポンプ
 - 3 0 シリコンウェハ，基板（被処理物）
 - 3 1 ウェハトレイ

【書類名】 図面

【図 1】

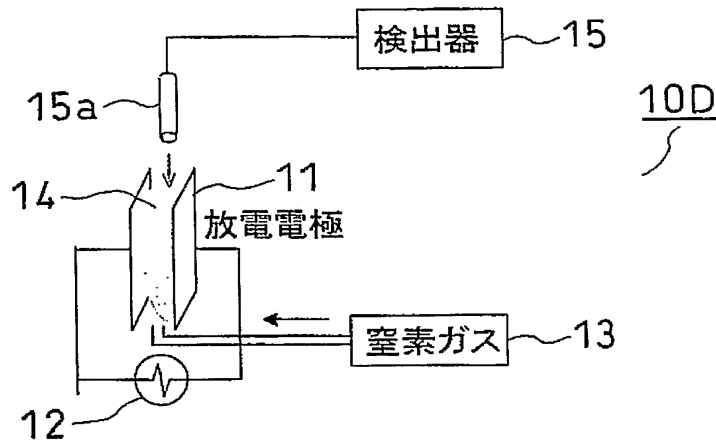


【図 2】



【図 3】

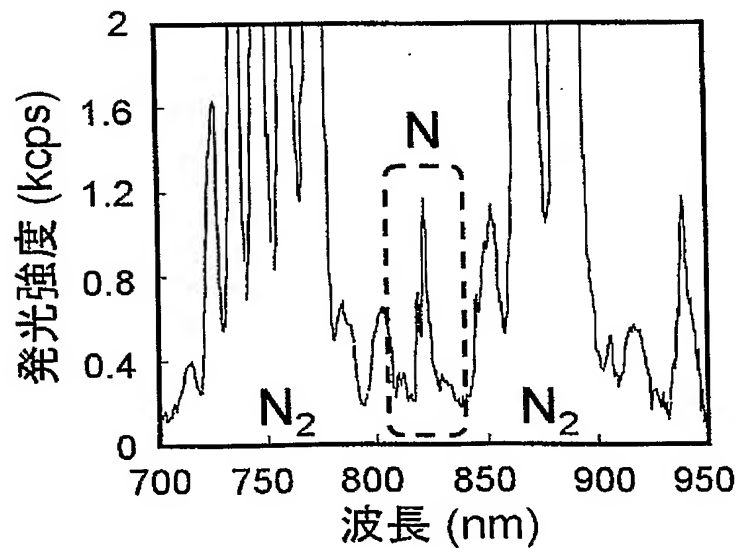
窒素プラズマ発光分析 ～ダイレクトプラズマ～



【図 4】

窒素プラズマ発光分析 ～ダイレクトプラズマ～

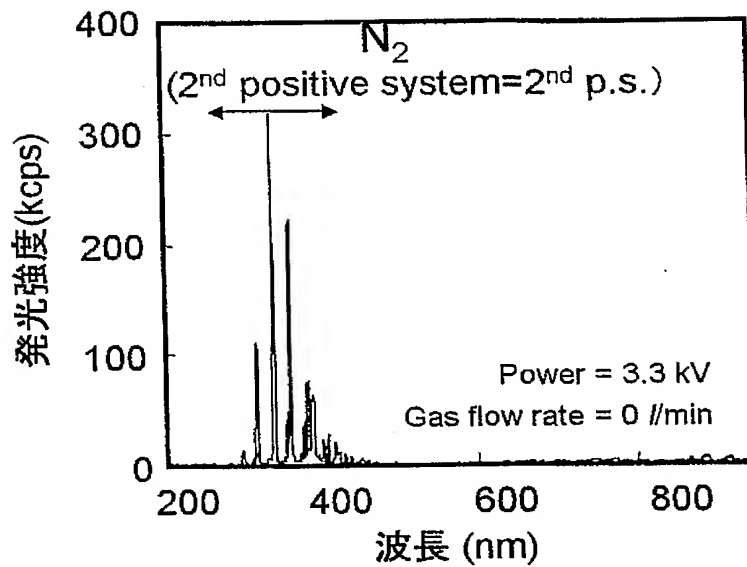
45 Torr



【図 5】

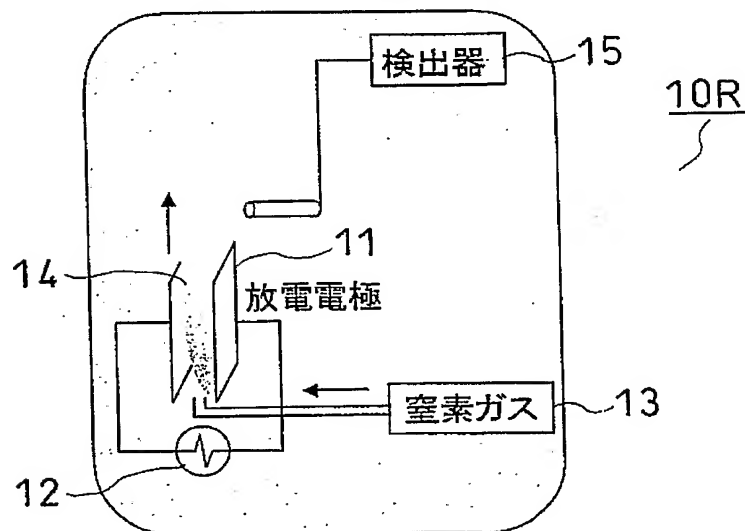
窒素プラズマ発光分析 ～ダイレクトプラズマ～

500 Torr



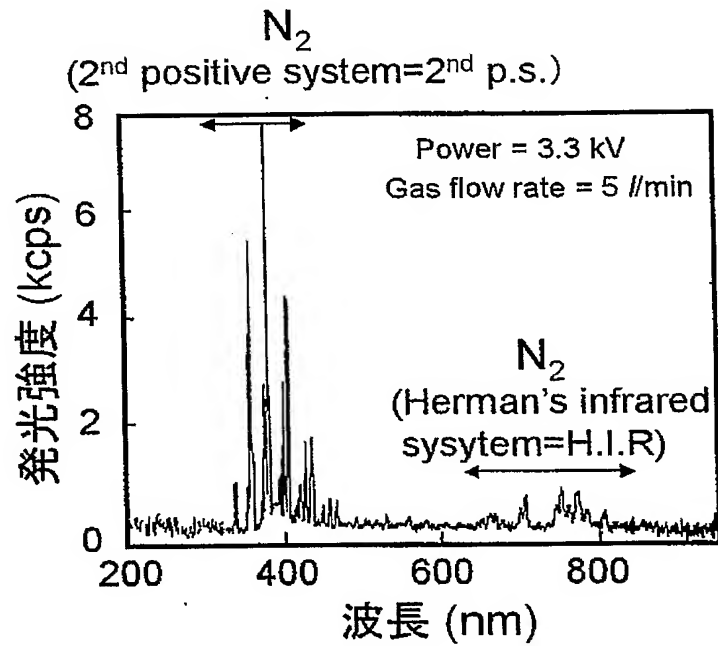
【図 6】

窒素プラズマ発光分析 ～リモートプラズマ～



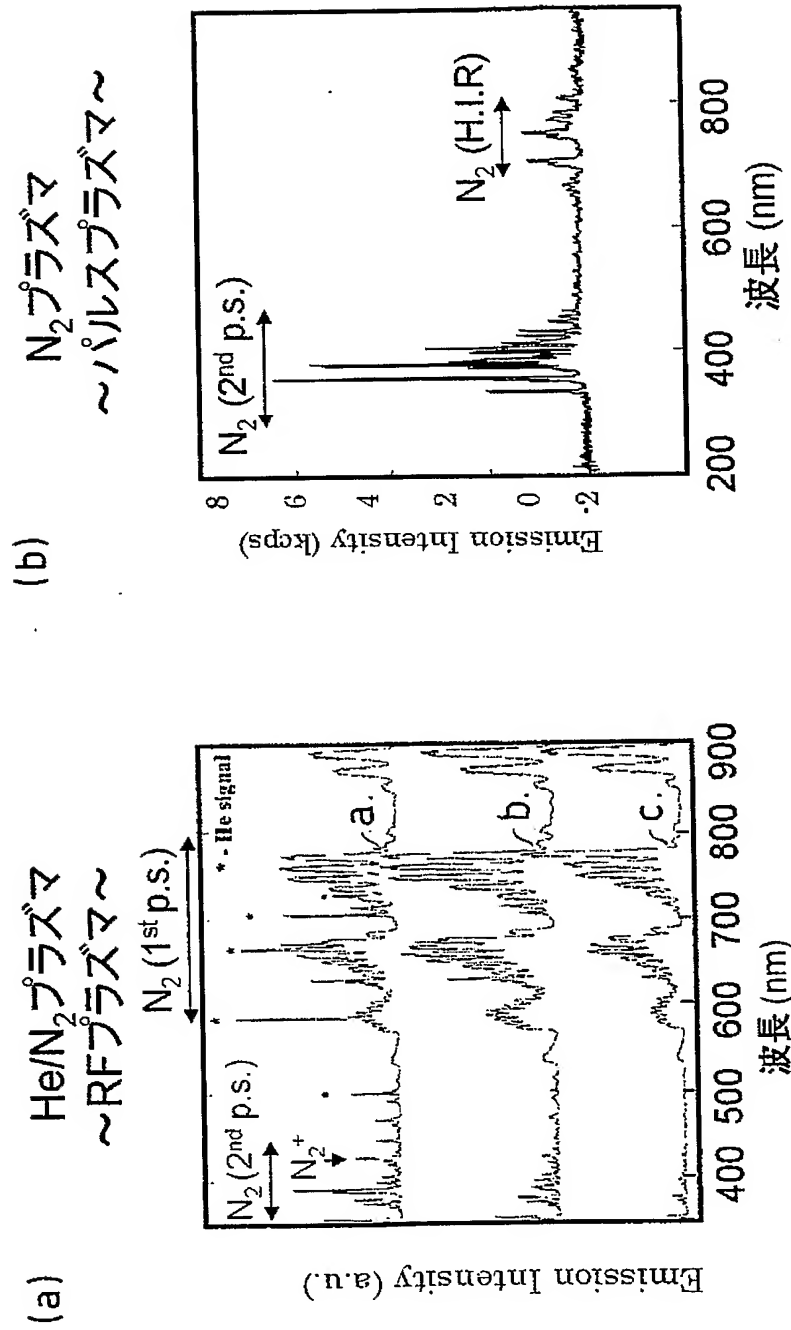
【図 7】

窒素プラズマ発光分析
～ リモートプラズマ ～
500 Torr



【図 8】

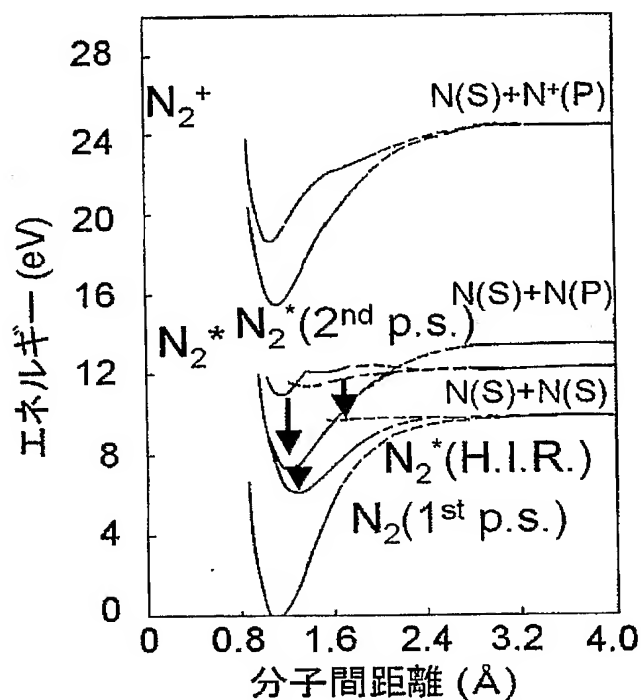
He/N₂プラズマとの比較



H. Niimi et al., J. Appl. Phys, 91, 48, (2002)

【図 9】

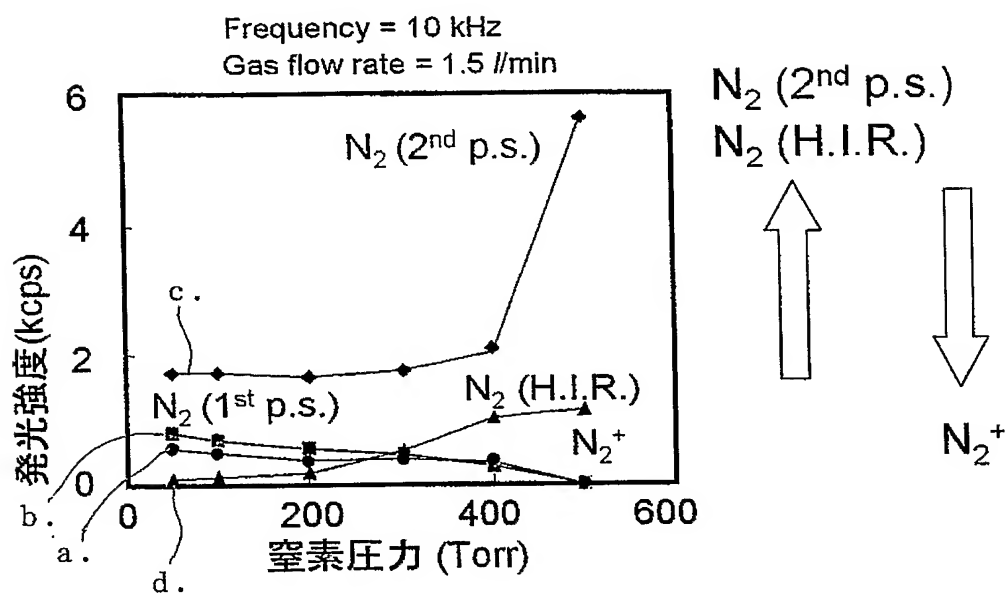
窒素活性種の比較



A.N.Wright and C.A.Winkler, Active nitrogen
(Academic, New York, 1968)

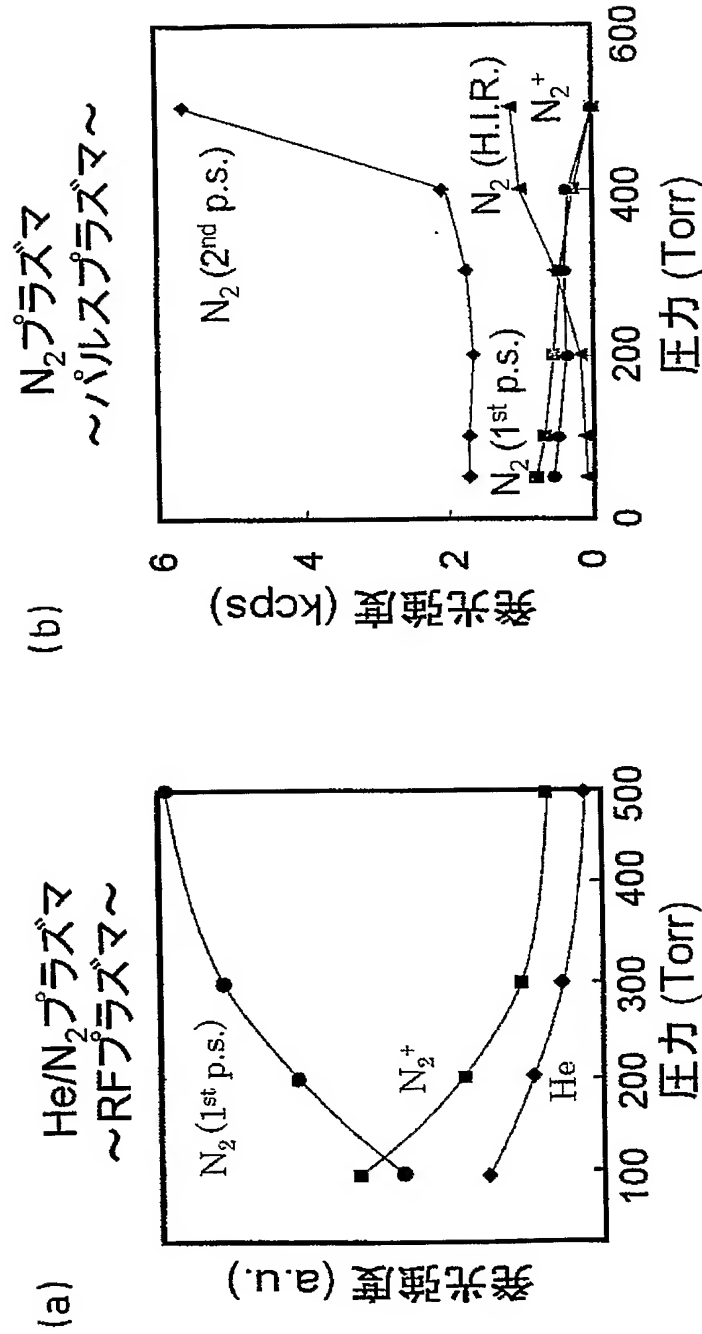
【図 10】

発光分析 ～放電圧力依存性～



【図 11】

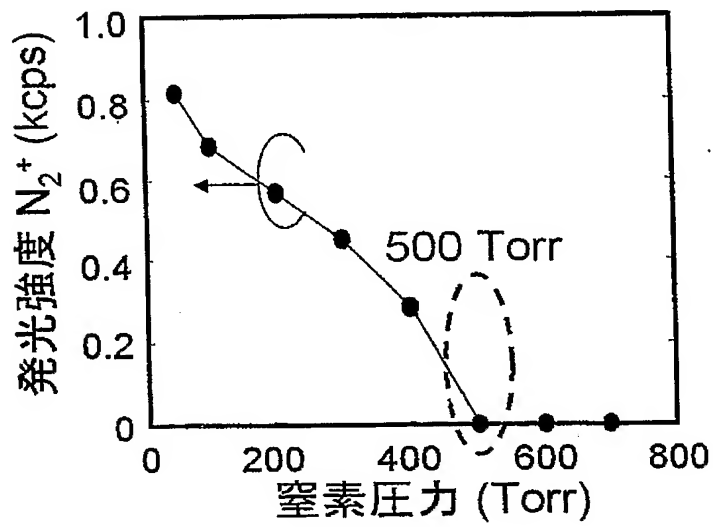
He/N₂プラズマとの比較
～放電圧力依存性～



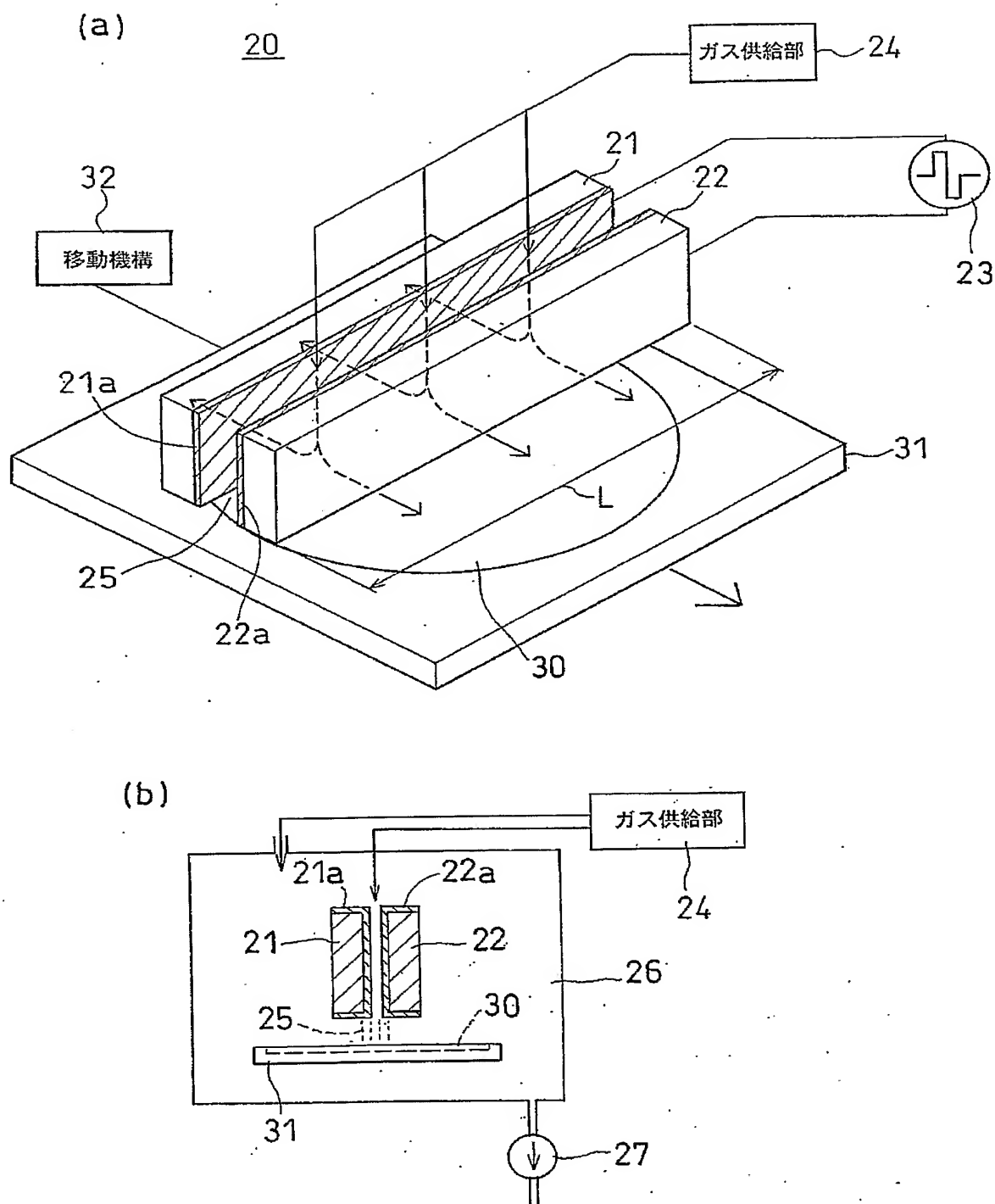
H. Niimi et al., J. Appl. Phys. 91, 48, (2002)

【図 12】

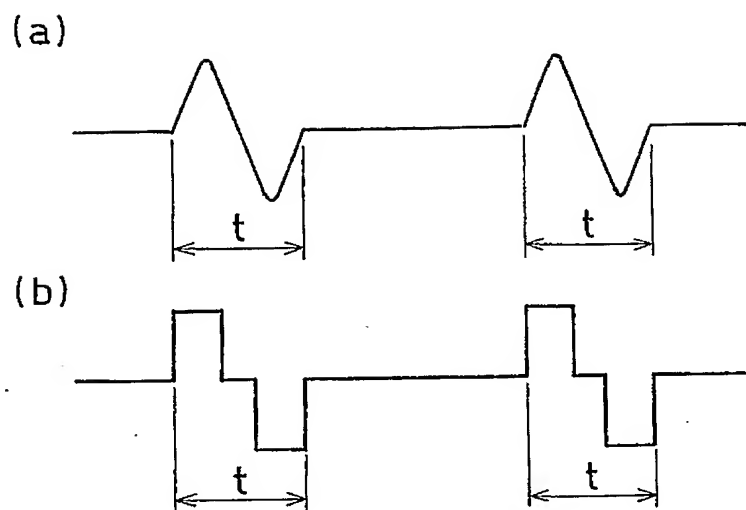
プラズマダメージの低減

プラズマダメージ ・ N_2^+ の生成

【図 13】

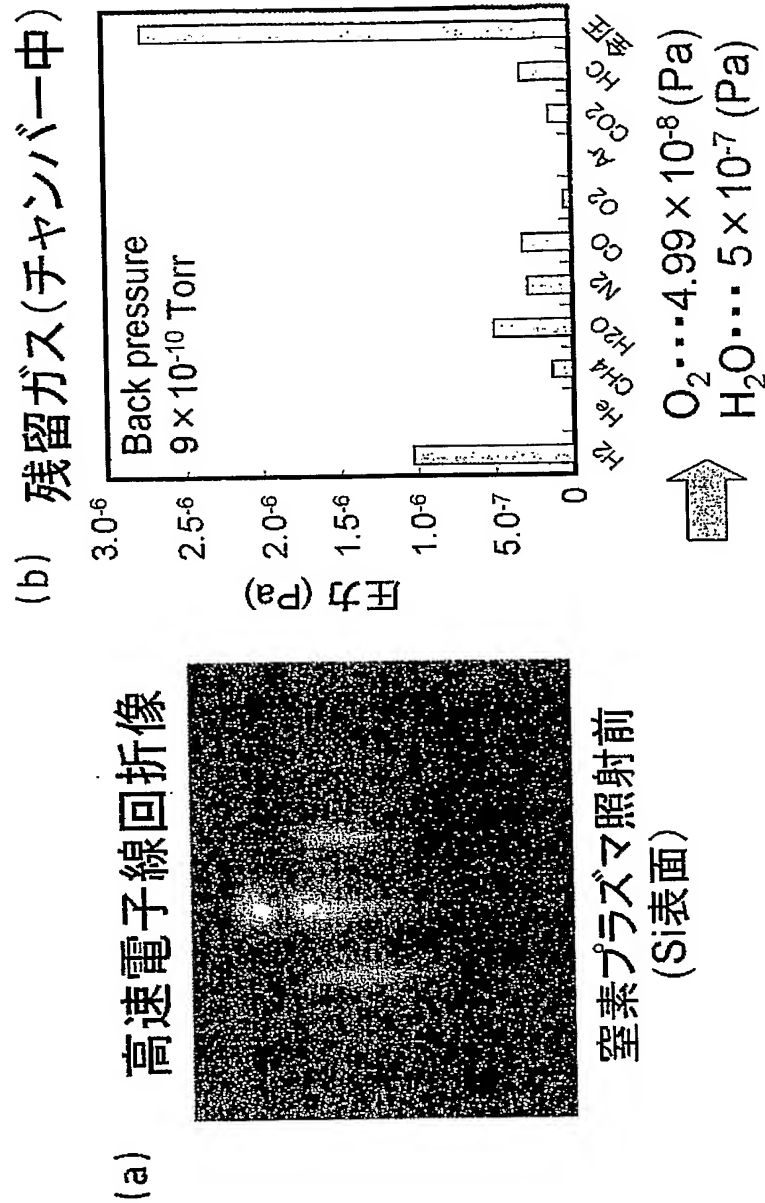


【図 14】



【図 15】

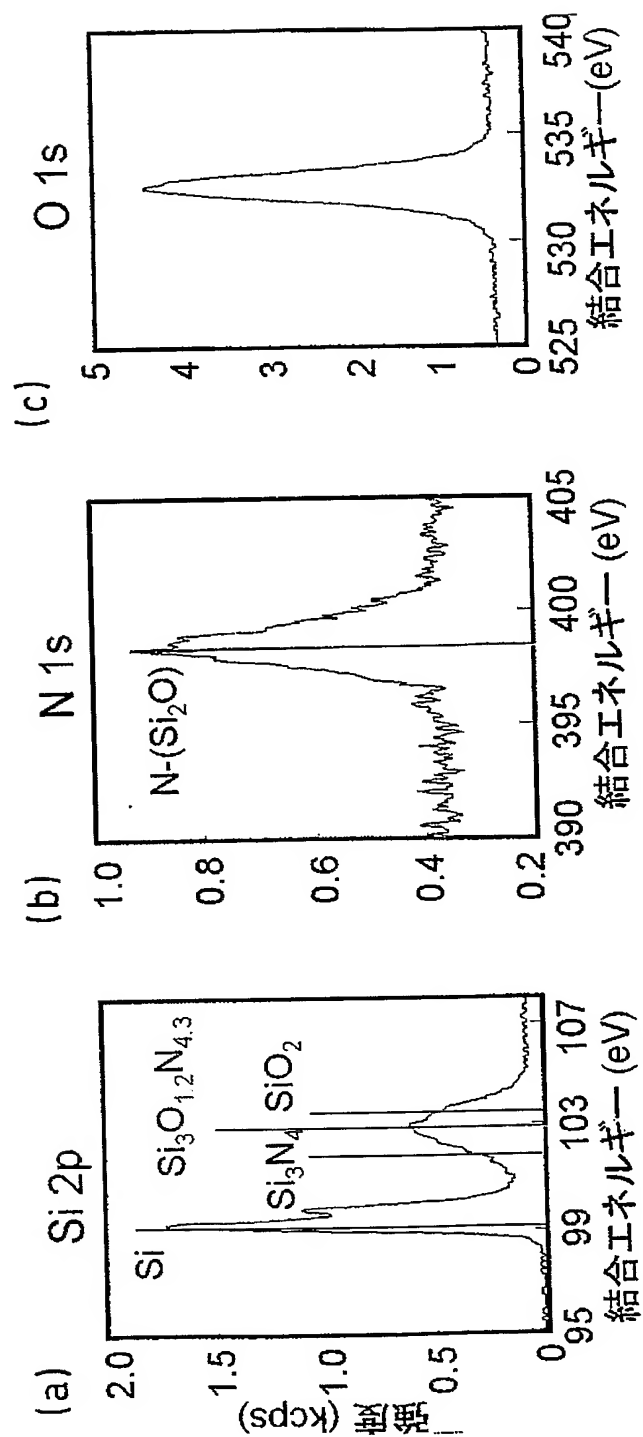
Si基板の窒化条件



【図 16】

X線光電子分光測定

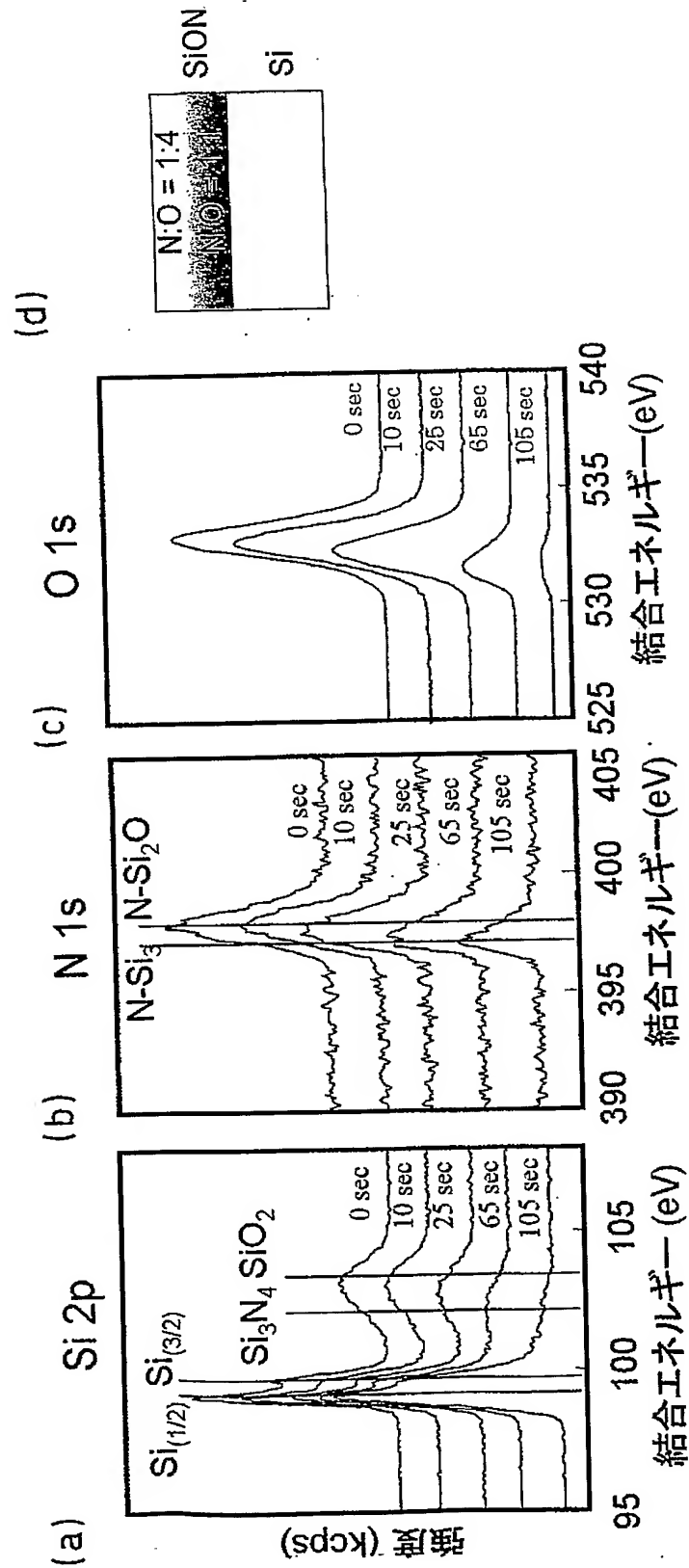
350 °C, 10min



⇨ 酸化窒化膜の形成(N:O=1:4)

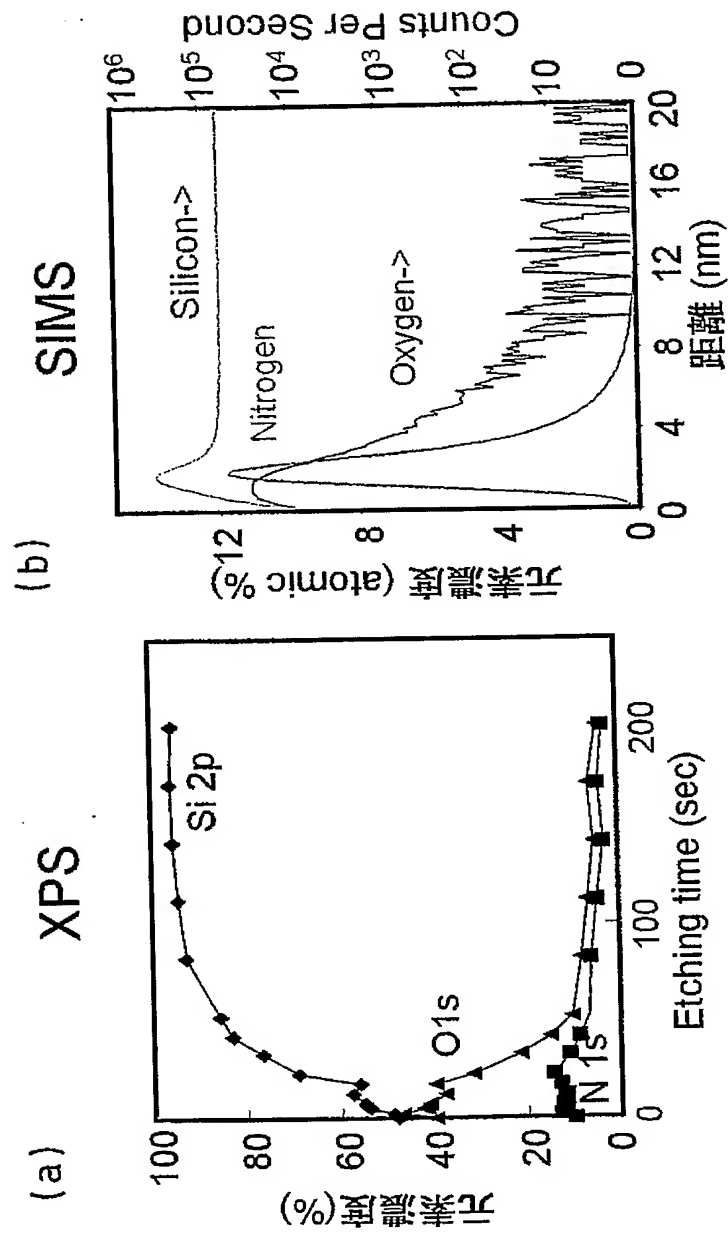
【図 17】

結合状態
～ 深さ方向の変化 ～



【図 18】

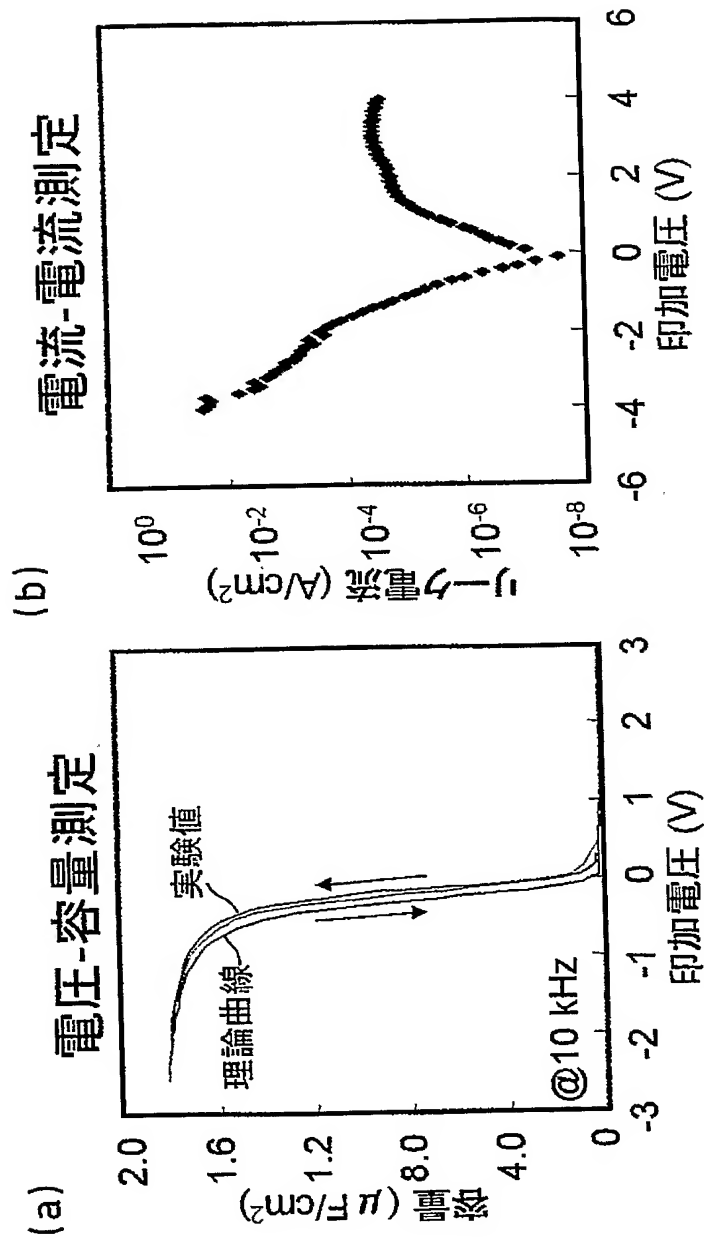
構成元素の濃度
～深さ方向依存性～



【図 19】

酸化膜の誘電特性

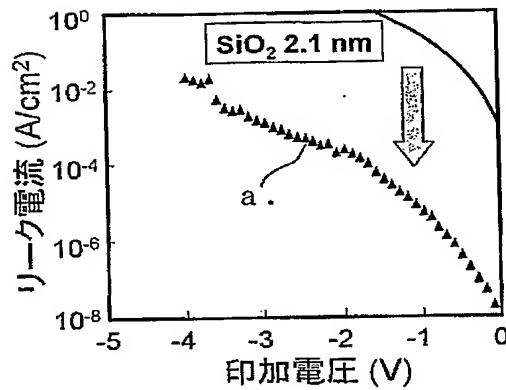
~ 350°C, 1min ~



【図 20】

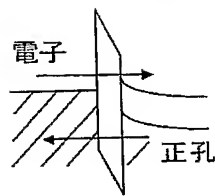
リーク電流特性

電圧-電流測定



【図 21】

直接トンネル電流の解析

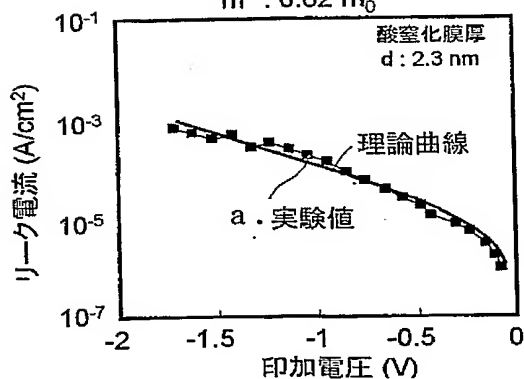


Wentzel-Kramers-Brillouin 近似

$$f(\phi, m^*) = (q/2\pi\hbar T^2) \times [(\phi - qV_{ox}/2) \times \exp\{-4\pi(2m^*)^{1/2} T(\phi - qV_{ox}/2)^{1/2}/\hbar\} - \phi \exp\{-4\pi(2m^*)^{1/2} T\phi^{1/2}/\hbar\}]$$

$$\Rightarrow \exp[-(\text{膜厚}) \times \{(\text{障壁高さ}) \times (\text{有効質量})^{0.5}\}]$$

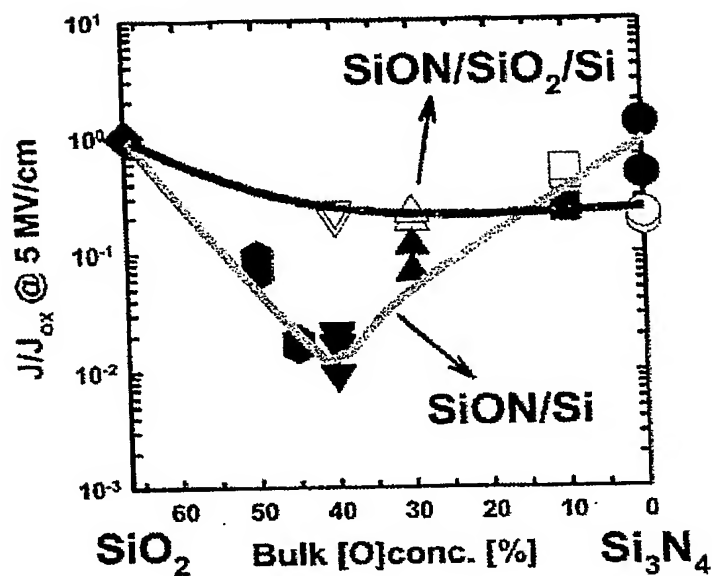
$$m^* : 0.62 m_0$$



有効質量
 $0.62m_0 \gg 0.51m_0$
↓
有効質量の増加

【図 22】

直接トンネル電流
～酸素濃度依存性～

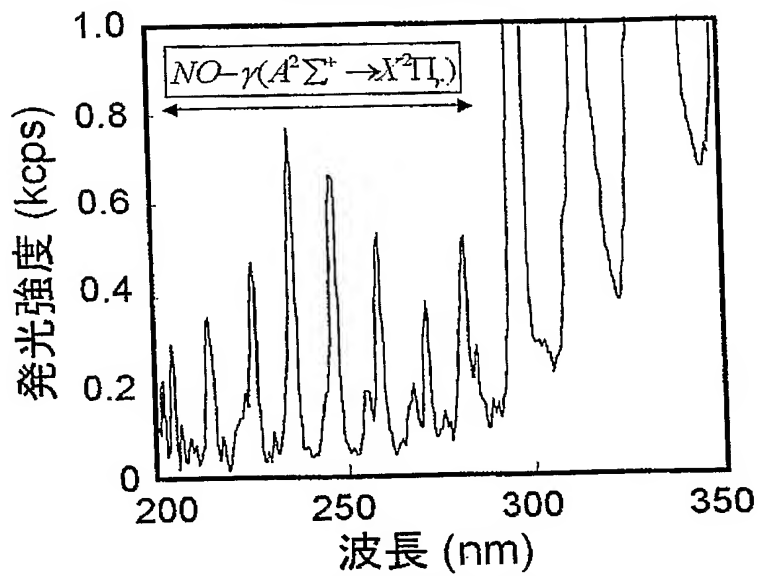


K. Muraoka et al., J. Appl. Phys, 94 (2003)

酸素濃度を制御 → バンド構造と有効質量の最適化
リーク電流特性の向上

【図 23】

高圧力下におけるSiの酸化 ～発光分析～

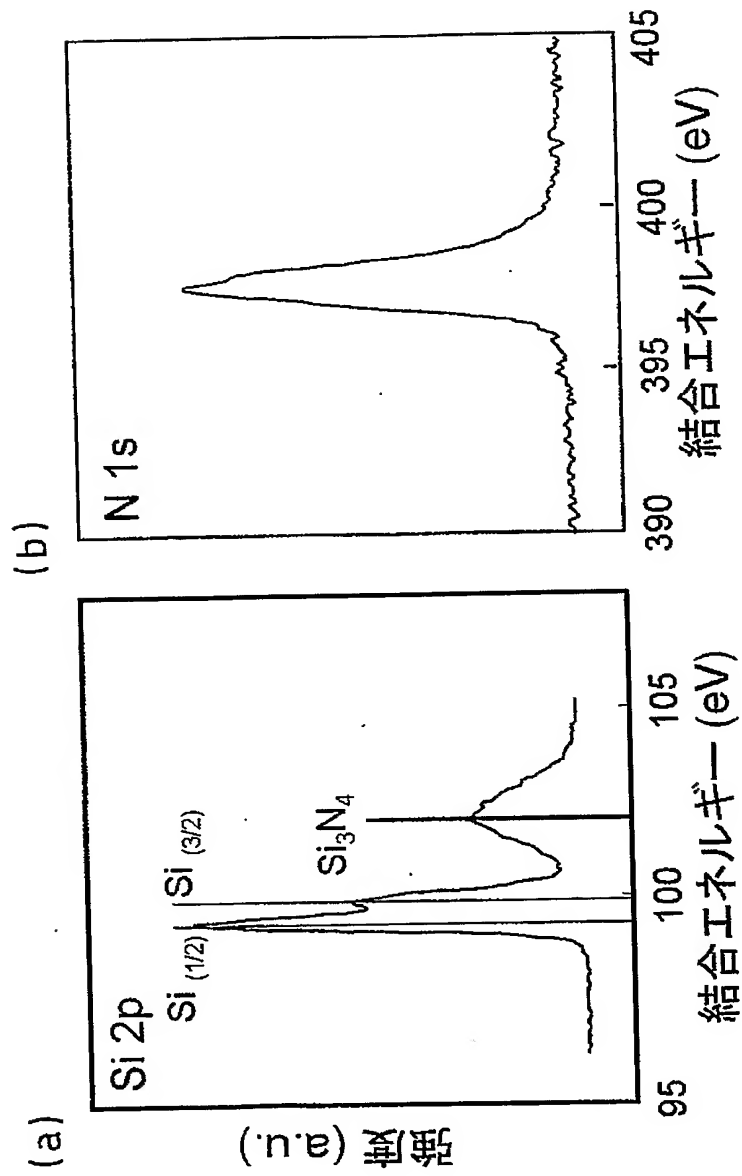


- ➡ NO- γ の発光を確認(窒素プラズマ中)
- ➡ 供給ガス中の酸化源(H_2O , O_2 の低減)

【図 24】

X線光電子分光測定

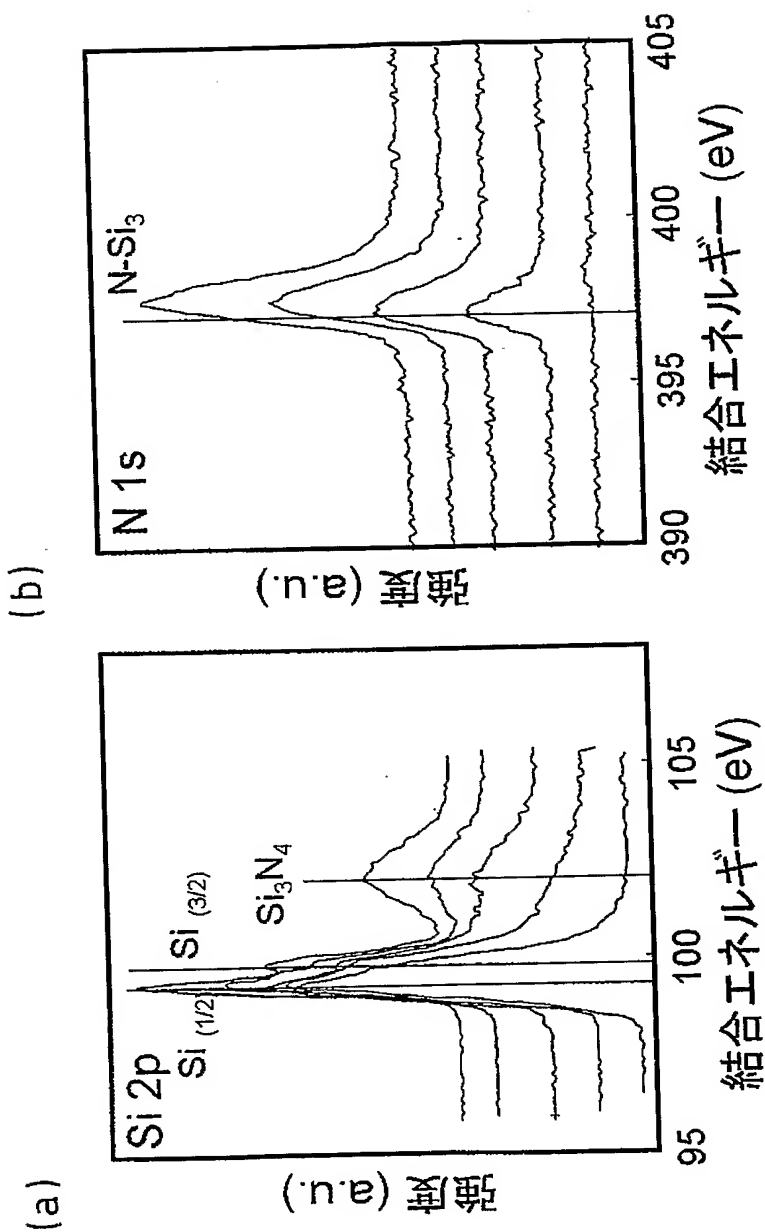
高純度窒素ガス: 99.9998 %
 高純度ガスフィルタ → H₂O, O₂ を 1 ppb 以下



↑ 窒化膜 (Si₃N_{3.3}O_{0.6}) の形成

【図 25】

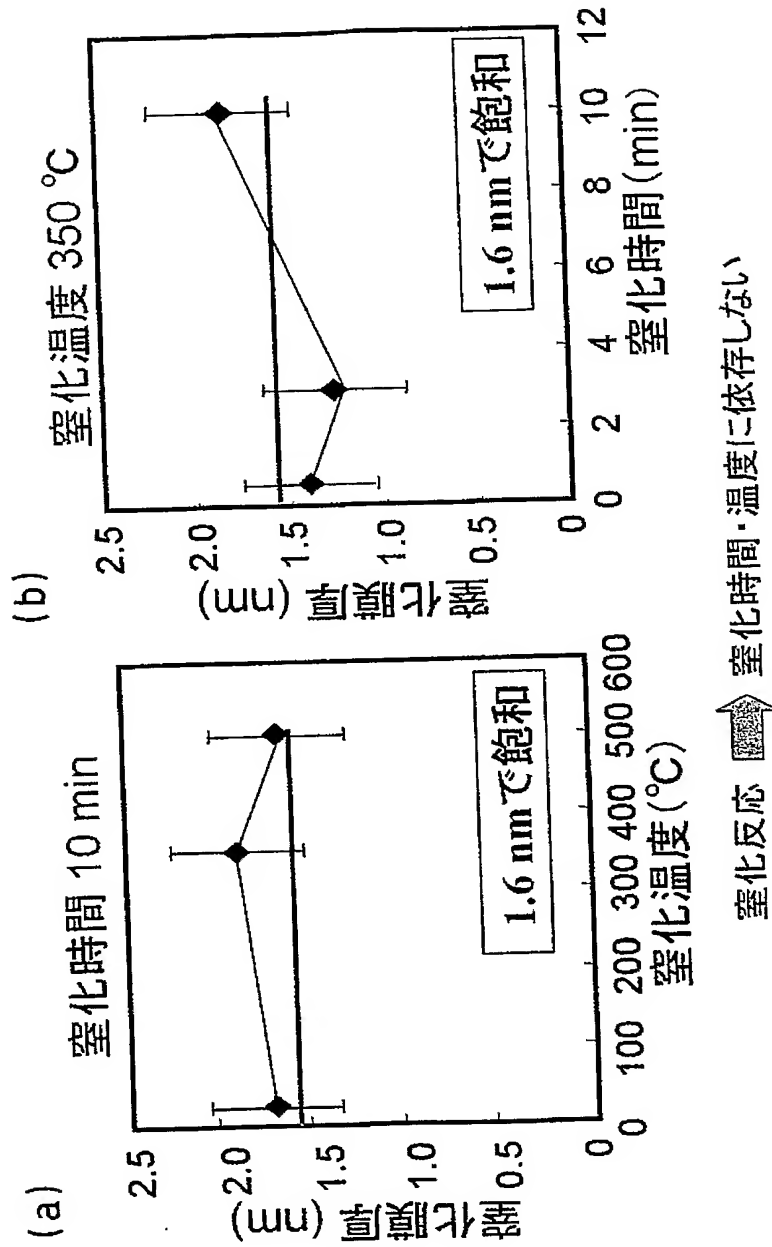
結合状態
～ 深さ方向の変化～



⇨ Si-Nの結合が均一に分布

【図 26】

Si窒化のカイネティクス
～窒化温度・時間依存性～



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 窒化反応の窒化時間・窒化温度の依存性がなく、かつ低温・高速窒化が可能で均一な窒化膜及び酸窒化膜を形成する。

【解決手段】 圧力 500 (Torr) 以上の圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間に 1 p p b 以下の酸化物を含む窒素ガスを導入してパルス状の電界を印加することにより得られる N_2 (2nd p.s.) 又は N_2 (H. I. R.) 活性種プラズマを被処理物に接触させ、該被処理物表面に窒化膜／酸窒化膜を形成する。

【選択図】 図 10

特願 2 0 0 4 - 0 9 3 8 7 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 1 7 4]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

新規登録

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

積水化学工業株式会社